

**KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN KOMPLEXEN DES VANADYLS MIT MEHRZÄHNIGEN
LIGANDEN**

von
Werner Ulbricht
aus
Nürnberg

1973 № 158

**KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN KOMPLEXEN DES VANADYLS MIT MEHRZÄHNIGEN
LIGANDEN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Werner Ulbricht

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. 2. 1973

Dekan: Prof. Dr. W.Heumann
Erstberichterstatter: Wiss. Rat Dr. H.Hoffmann
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W.Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1968 bis Dezember 1972 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Priv.Do. Dr. H. Hoffmann durchgeführt. Ich danke ihm und dem Institutsleiter, Herrn Professor Dr. W. Jaenicke, für das interessante Thema und für das Interesse und die Unterstützung, die sie meiner Arbeit entgegengebracht haben und für das außerordentlich gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. C. R. Sperati für die Erstellung der schwierigen Rechenprogramme. Ebenso danke ich Herrn Dr. F. Dickert, der mich bei verschiedenen Problemen beriet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung eines Stipendiums gedankt.

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Grundlagen der Drucksprungmethode	4
3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten	8
4. Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven	12
5. Auswertungsverfahren	14
6. Kinetische Untersuchungen von Vanadyl- malonat und Vanadylloxalat	16
7. Kinetische Untersuchungen von Vanadyl- glykolat und Vanadylmalat	31
8. Kinetische Untersuchungen von Vanadyl- tartrat und Vanadyl-meso-tartrat	46
9. Diskussion	65
10. Fehlerbetrachtung	75
11. Experimenteller Teil	
a) Darstellung der Lösungen	79
b) Beschreibung der Apparatur	81
12. Zusammenfassung	87
13. Literaturverzeichnis	89

1. Einleitung und Problemstellung

Seit einigen Jahren wird die Kinetik schneller Ionenreaktionen in wäßriger Lösung systematisch untersucht. Eine wichtige Rolle spielen hierbei die sogenannten Relaxationsverfahren. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Reaktionen zu verfolgen, die im Milli- oder Mikrosekundenbereich ablaufen. Besonders erwähnenswert sind die Drucksprungmethode (1) und die Temperatursprungmethode (2), die sich durch einen großen Anwendungsbereich und einfache Bedienung der erforderlichen Apparaturen auszeichnen.

Grundlegende Untersuchungen von Eigen haben gezeigt (3), daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reaktion eines Metall-Kations mit einem Liganden die Abspaltung eines Hydratwassermoleküls aus der innersten Koordinationssphäre ist. Es läßt sich also für jedes Kation eine Geschwindigkeitskonstante für den Wasseraustausch angeben.

Die Komplexbildung des Vanadyl-Kations erscheint wegen der Geometrie dieses Ions besonders interessant. Da der Sauerstoff sehr fest an das Metallatom gebunden ist, erwartet man bei oktaedrischer Umgebung des Vanadins, daß sich die übrigen 5 Liganden so um das Zentralatom verteilen, daß sich ein verzerrtes Oktaeder ergibt. Dabei ist der Ligand in trans-Stellung zu dem Sauerstoffatom weiter von dem Vanadinatom entfernt und damit weniger fest gebunden als die übrigen vier äquatorial gebundenen Liganden. In der Tat fanden Wüthrich und Connick (4) mit Hilfe von Kernresonanzuntersuchungen zwei verschiedene Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch, von denen die langsamere dem Austausch der äquatorial gebundenen, die schnellere dem Austausch des axial gebundenen Wassermoleküls zugeordnet wurde. Dieses Ergebnis ließ die Existenz von Isomeren erwarten, die sich in ihrer Kinetik unterscheiden. Bisherige Untersuchungen der Komplexbildung des Vanadylkations mit Sulfat (5), Rhodanid (6) und verschiedenen chlorierten Acetaten (7) ergaben jedoch stets nur eine Geschwindigkeitskonstante, die der Bildung der äquatorialen Komplexe

zugeordnet werden mußte. Das gleiche gilt auch für die Hydrolysefolgereaktion (16). Die Bildung axialer Komplexe muß also entweder zu schnell erfolgen oder diese Komplexe sind zu instabil, um bei solchen Untersuchungen beobachtet werden zu können. Erfolgversprechender erscheinen Messungen mit Chelatbildnern. Hier lassen sich nämlich ebenfalls zwei Isomere erwarten, nämlich eins mit äquatorial-äquatorial und eins mit äquatorial-axial gebundenem Liganden. Dadurch wird einmal die Stabilität der Isomeren mit axialer Bindung erhöht, zum anderen auch ihre Bildung verlangsamt, die bei einzähnigen Liganden in axialer Stellung sehr schnell sein muß. Die durch die Chelatbildung eintretende Komplikation in der Aufklärung der Kinetik der Komplexbildung muß dabei in Kauf genommen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Existenz solcher Isomere durch die Verwendung der chelatbildenden Liganden Malonat, Oxalat, L-Tartrat, racemisches Tartrat, meso-Tartrat, Glykolat und Malat kinetisch nachzuweisen. Bisher wurden nur einige Untersuchungen am System Vanadyl-Weinsäure publiziert (17), die aber keinen Hinweis auf die Existenz solcher Isomere ergaben.

Als geeignete Methode für diese Untersuchungen bot sich die Drucksprungmethode an, da diese einmal keinen großen apparativen Aufwand erfordert, zum anderen die nach dem oben Gesagten berechenbaren Geschwindigkeitskonstanten sowie die zum Teil bekannten Stabilitätskonstanten Relaxationszeiten erwarten lassen, die gut in dem Bereich der Drucksprungapparatur liegen (vgl. spätere Kap.).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten müssen die gemessenen Relaxationszeiten als Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen dargestellt werden. Um möglichst genaue und eindeutige Aussagen machen zu können, ist es gerade bei der komplizierten Kinetik der Komplexbildung am Vanadyl-Kation erforderlich, die Gleichgewichtskonstanten aller in der Lösung

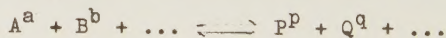
vorliegenden Komplexe zu kennen oder zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurden die erwähnten chelatbildenden Liganden ausgewählt, weil zumindest für einen Teil die Stabilitätskonstanten ihrer Vanadylkomplexe bekannt sind. Diese Stabilitätskonstanten sind weiterhin so groß, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten bis zu sehr kleinen Konzentrationen untersucht werden kann, was eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht. Ferner ist von diesen Liganden die Komplexbildung mit einer Reihe von anderen Kationen bereits untersucht, was mit Hilfe von Analogbetrachtungen die Auswertung der kinetischen Messungen vereinfacht und eine Stütze der gewonnenen Resultate bieten kann.

2. Grundlagen der Drucksprungmethode.

An dieser Stelle soll das Prinzip der Drucksprungmethode kurz beschrieben werden. Eine Ionenreaktion des Typs A^+ und $B^- \rightleftharpoons AB$ in einem Lösungsmittel besitzt meist ein beträchtliches Reaktionsvolumen ΔV . Somit gilt nach der thermodynamischen Beziehung $\partial \Delta G / \partial p = \Delta V$, daß durch steigenden Druck auf die Lösung die Dissoziation meist zunimmt, während sie mit fallendem Druck abnimmt, denn durch die Solvatation der Ionen wird die Struktur des Lösungsmittels in der Umgebung der Ionen verändert (18) und zwar werden die Lösungsmittelmoleküle geordnet und damit dichter gepackt.

Übt man also auf ein Elektrolytgleichgewicht einen Druck aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung zunehmender Dissoziation. Wird der Druck durch Platzen einer Membran momentan herabgesetzt, so stellt sich das alte Gleichgewicht nicht momentan wieder ein, sondern wird bei kleiner Störung exponentiell mit der Zeit wieder erreicht. Die Drucksprungmethode ist also eine Relaxationsmethode. Da diese Methoden allgemein, und speziell die Drucksprungmethode mehrfach beschrieben worden sind, (1), (13), (11), soll hier auf eine weitere Beschreibung verzichtet werden. Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß die äußere Druckänderung wesentlich schneller erfolgen muß als die Änderung des Gleichgewichts, was die Anwendbarkeit der Drucksprungmethode auf nicht allzu schnelle Reaktionen begrenzt, da bei der herkömmlichen Drucksprungapparatur der Abbau des Druckes nach dem Platzen der Membran etwa 300 μ s dauert (siehe auch Kap.11; Beschreibung der Apparatur). Da es sich hier um Reaktionen handelt, bei denen sich die Ionenkonzentrationen ändern, kann Leitfähigkeitsmessung als Indikationsmethode verwendet werden.

Im folgenden soll die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts quantitativ behandelt werden (12), am Beispiel der allgemeinen Reaktion



Nun wird die Reaktionslaufzahl $\delta\theta$ eingeführt, die ein Maß dafür ist, wie weit durch die Änderung eines äußeren Parameters das Gleichgewicht verschoben wird. Damit gilt:

$$\delta\theta = -\delta c_i / \nu_i = \delta c_j / \nu_j$$

c_i und c_j sind die Konzentrationen der Reaktanden und Reaktionsprodukte, ν_i und ν_j die zugehörigen Formelmolzahlen. Für kleine Störungen gilt:

$$d \delta c_i / dt = -\delta\theta / \tau \longrightarrow \delta c_i = \delta c_{i0} \cdot e^{-t/\tau}$$

δc_{i0} ist die Abweichung vom Gleichgewicht zur Zeit $t=0$, d.h. unmittelbar vor dem Platzen der Membran. τ ist die Relaxationszeit, d.h. die Zeit, in der δc_{i0} auf $\delta c_{i0}/e$ abgefallen ist.

Die Größe der zu erwartenden Effekte kann abgeschätzt werden. Die spezifische Leitfähigkeit einer verdünnten Elektrolytlösung kann folgendermaßen angegeben werden:

$$\chi = \sum (c_n \cdot |z_n| \cdot u_n) \cdot F / 1000 = \sum (m_n \cdot |z_n| \cdot u_n) \cdot \xi \cdot F / 1000$$

Dabei ist z_n die Ladung, u_n die Beweglichkeit und c_n bzw. m_n die Molarität bzw. Molarität der Ionen, ξ die Dichte der Lösung und F die Faraday-Konstante. Für kleine Änderung gilt unter Vernachlässigung von Größen höherer Ordnung:

$$\delta\chi = (\sum \xi \cdot |z_n| \cdot u_n \cdot \delta m_n + \sum \xi \cdot |z_n| \cdot m_n \cdot \delta u_n + \sum z_n \cdot m_n \cdot u_n \cdot \delta \xi) \cdot F / 1000$$

Der erste Term ist der chemische Term, der durch die Verschiebung des Gleichgewichts zustande kommt. Diejenigen Anteile der Leitfähigkeitsänderung, die durch δu_n und $\delta \xi$ verursacht werden, bezeichnet man als physikalischen Effekt; er folgt der Druckänderung und auch der Temperaturänderung momentan. Dieser Effekt kann wenigstens teilweise eliminiert werden durch

Differenzmessung gegen einen starken Elektrolyten, der nur physikalischen Effekt zeigt. In der weiteren Behandlung soll nur der chemische Effekt betrachtet werden, somit vereinfacht sich obige Gleichung entsprechend.

Es soll angenommen werden, daß die Druckentspannung adiabatisch und reversibel erfolgt. Dabei bleibt die Entropie S konstant. ($dS = 0$). Die adiabatische Kompression wie auch die Entspannung hat eine Temperaturänderung zur Folge. Damit wird der Drucksprung auch von einem Temperatursprung begleitet. Man erhält somit für die Reaktion $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$ unter Zuhilfenahme der thermodynamischen Beziehungen

$$\frac{\delta \ln K}{\delta p} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad \text{und}$$

$$\frac{\delta \ln K}{\delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{den Ausdruck}$$

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{1}{2RT} \cdot (\Delta V - \Delta H \cdot \frac{\alpha_p}{\rho_0 \cdot c_p}) \delta p$$

für die relative Leitfähigkeitsänderung. Eigentlich müßte statt des Faktors $1/2$ der Ausdruck $(1-\mathcal{L})/2$ ($\mathcal{L}$ ist der Dissoziationsgrad) verwendet werden, bei starken Komplexen, das bedeutet, bei schwachen Elektrolyten, kann aber $\mathcal{L} \approx 0$ gesetzt werden. Auf eine genaue Herleitung wurde verzichtet, weil diese bereits von H. Hoffmann (12) und auch von H. Strehlow und H. Wendt (5) durchgeführt worden ist.

In der Gleichung für die relative Leitfähigkeitsänderung bedeutet α_p den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, ρ_0 die Dichte bei 0°C , ΔV das Reaktionsvolumen, ΔH die Reaktionsenthalpie und δp die Druckänderung beim Platzen der Membran. Durch Einsetzen folgender numerischer Werte erhält man für die relative Leitfähigkeitsänderung:

$\Delta V = 10 \text{ cm}^3$, $\delta p = 20 \text{ at}$, $\Delta H = 1 \text{ kcal}$, sowie $T = 298^\circ \text{K}$

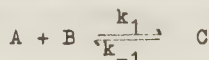
$$\frac{\Delta \chi}{\chi} = 4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4} = 3,4 \cdot 10^{-3}.$$

Dabei wird der erste Term durch den eigentlichen Drucksprung, der zweite Term durch den dabei auftretenden Temperatursprung erzeugt. Der Temperatursprung selbst beträgt bei $\delta p = 20 \text{ at}$ in Wasser $0,04^\circ$.

Aus diesen Werten geht hervor, daß die durch den Temperatursprung erzeugte Leitfähigkeitsänderung vernachlässigbar klein ist. Dieses ist deutlich aus den Bildern in Kapitel 14 ersichtlich. Somit lassen sich mit Hilfe der Drucksprungmethode in Wasser ohne Schwierigkeiten Relaxationszeiten von $250 \mu\text{s}$ bis zu einigen Sekunden messen. An dieser Stelle sei aber darauf hingewiesen, daß in organischen Lösungsmitteln ein Drucksprung von 25 at einen Temperatursprung bis zu 1° erzeugen kann, wie man durch Einsetzen der entsprechenden Werte leicht zeigen kann. Damit wird die Leitfähigkeit durch den Drucksprung von gleicher Größenordnung wie die durch den Temperatursprung. Der nun einsetzende Temperatúrausgleich Lösung-Apparatur-Thermostatierbad erzeugt zwei große Apparateeffekte, von denen der eine eine Relaxationszeit von etwa 50 ms , der andere von etwa 2 s besitzt. Damit wird die Verwendbarkeit der Drucksprungapparatur für organische Lösungsmittel sehr beeinträchtigt.

3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der meßbaren Einstellung des neuen Gleichgewichtes und den Geschwindigkeitskonstanten läßt sich für einfache Reaktionsmechanismen leicht angeben. Dies soll anhand der Reaktion



durchgeführt werden. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sollen die Abweichungen vom Gleichgewicht für die Einstellung des neuen Gleichgewichtes:

$$-\frac{d(\bar{A} + \Delta A)}{dt} = k_1 \cdot (\bar{A} + \Delta A) \cdot (\bar{B} + \Delta B) - k_{-1} \cdot (\bar{C} + \Delta C)$$

Dabei bedeuten $\bar{A}$, $\bar{B}$ und $\bar{C}$ die Gleichgewichtskonzentrationen und ΔA , ΔB und ΔC die jeweiligen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand. Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung $k_1 \cdot \bar{A} \cdot \bar{B} = k_{-1} \cdot \bar{C}$, der Elektroneutralitätsbedingung $\Delta A = \Delta B$, der Massenerhaltungsgleichung $\Delta A + \Delta B + 2\Delta C = 0$ sowie der Gleichungen $d\bar{A}/dt = 0$ und $\Delta A \cdot \Delta B \approx 0$ vereinfacht sich die Gleichung zu

$$-\frac{d\Delta A}{dt} = (k_1 \cdot (\bar{A} + \bar{B}) + k_{-1}) \cdot \Delta A$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$\Delta A = \Delta A_0 \cdot e^{-(k_1 \cdot (\bar{A} + \bar{B}) + k_{-1}) \cdot t}$$

Aus dem Vergleich mit der im vorigen Kapitel aufgestellten Gleichung $\theta = \theta_0 \cdot e^{-t/\tau}$ ergibt sich $\tau^{-1} = k_1 \cdot (\bar{A} + \bar{B}) + k_{-1}$

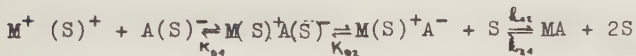
Die Relaxationszeit ist also, wie schon erwähnt, diejenige Zeit, in der die Abweichung vom Gleichgewicht zum Zeitpunkt $t = 0$ auf den e -ten Teil abgeklungen ist. Somit ist es möglich, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit die Geschwindigkeitskonstanten einer einfachen bimolekularen Reaktion anzugeben. Dieses Verfahren läßt sich auf beliebige

Mechanismen ausdehnen, doch wird die Rechnung bei komplizierteren Mechanismen sehr umständlich. Nach Castellan (14) kann das Berechnen der Relaxationszeiten nach einem einfachen Formalismus erfolgen. Die reziproken Relaxationszeiten $1/\tau = \lambda$ sind die Lösungen folgender Determinantengleichung

$$|r_{\alpha} \cdot g_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \cdot \lambda| = 0$$

wobei r_{α} die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen im Gleichgewicht (Austauschgeschwindigkeiten) sind und $\delta_{\alpha\beta}$ das Kroneckersymbol ist. Die Koeffizienten $g_{\alpha\beta}$ lassen sich durch die stöchiometrischen Koeffizienten und die Gleichgewichtskonzentrationen von Reaktanden und Reaktionsprodukten ausdrücken. Mit Hilfe dieses Formalismus lassen sich Relaxationsgleichungen für jeden beliebig komplizierten Mechanismus aufstellen; jedoch werden die Ausdrücke für einen Mechanismus mit mehr als drei Gleichgewichten sehr kompliziert (siehe spätere Kapitel).

Wie die Untersuchungen von Eigen und Tamm (3) gezeigt haben, erfolgt die Komplexbildung zwischen einem Kation und einem Anion nach folgendem Mechanismus:



S bedeutet Solvat, aus Gründen der Vereinfachung ist die Solvathülle von Kation und Anion nur durch ein S gekennzeichnet. Das solvatisierte Kation und das solvatisierte Anion bilden also zunächst einen Außenkomplex, dann verliert das Anion ein Solvatmolekül, worauf im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auch das Kation ein Solvat abspaltet und der Komplex nach einem SN_1 -Mechanismus entsteht. Da alle diesem Schritt der Solvatabspaltung vorgelagerten Gleichgewichte sehr viel schneller eingestellt sind, kann vereinfachend folgender Mechanismus angenommen werden:



Hier bilden Kation und Anion einen Außenkomplex, mit diffusionsbestimmter Geschwindigkeit, worauf im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Solvatmolekül aus der ersten Koordinationssphäre des Kations abgespalten wird, worauf der Komplex gebildet wird. Damit läßt sich für diesen Mechanismus unter der Annahme, daß das vorgelagerte Gleichgewicht schnell gegenüber der Folgereaktion eingestellt ist, nach dem oben erwähnten Formalismus von Castellan (14) folgende Relaxationsgleichung aufstellen:

$$1/\tau = k_{12}^0 \cdot K_0 \cdot (M^+ + A^-)/(1 + K_0(M^+ + A^-)) + k_{21}$$

Hierbei bedeuten M^+ und A^- die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen, K_0 die Gleichgewichtskonstante der vorgelagerten Assoziation, k_{12}^0 die Geschwindigkeitskonstante des Solvataustausches am Kation und k_{21} die Geschwindigkeitskonstante der Abspaltung des Anions vom Kation. Falls $K_0(M^+ + A^-) \ll 1$ und das Produkt $K_0 \cdot k_{12}^0 = k_{12}$, vereinfacht sich diese Gleichung zu der bereits oben abgeleiteten Form. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Vereinfachung ist, daß die Bruttokomplexbildungskonstante groß gegenüber der Assoziationskonstanten K_0 ist.

K_0 kann nach der Fuoss'schen Theorie nach folgender Gleichung abgeschätzt werden: (32)

$$K_0 = 4 N_L a^3 / 3000 \cdot \exp |z_1 \cdot z_2| \cdot e^2 / \epsilon \cdot kT \cdot a$$

Dabei bedeuten N_L die Loschmidt-Zahl, z_1 und z_2 die Ladungen der Ionen und a der Abstand der Ionen. Wegen der dieser Gleichung zugrundeliegenden einfachen Modellvorstellung kann aber K_0 mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein.

Damit läßt sich für einen starken Komplex MA, dessen Bildung gleichzeitig die Reaktion des Anions mit Protonen zu undissoziierter Säure vorgelagert ist, folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Die resultierende Relaxationszeit ergibt sich als Lösung folgender Determinante:

$$\begin{vmatrix} K_A \cdot (H + A) + 1 & K_A \cdot H \\ K_1 \cdot H & k_1 \cdot (H + A) + k_{-1} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Nach Einführung des Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ ergibt sich:

$$1/\tau = f_{\pm}^2 \cdot k_1 \cdot \frac{K_A \cdot A(M + A + H) + M + A}{K_A \cdot (H + A) + 1} + k_{-1} \quad (1)$$

Hierbei ist als praktisch immer gegebene Voraussetzung enthalten, daß beide Reaktionen entkoppelt sind, das heißt, daß die Protonierungsreaktion wesentlich schneller ist als die Komplexbildung mit Metall. Nach dieser Gleichung konnte der Großteil der im folgenden Kapitel besprochenen Messungen ausgewertet werden. In der gleichen Weise wurden die ebenfalls im folgenden Kapitel beschriebenen Gleichungen für Reaktionsmechanismen mit zwei vorgelagerten schnellen Reaktionen erhalten.

4. Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven.

Am einfachsten ist die Ermittlung der Relaxationszeit, wenn nur ein Relaxationseffekt gemessen wird. Sie kann in diesem Fall durch halblogarithmische Auftragung der e-Funktion gewonnen werden. Beim Vorliegen zweier Relaxationszeiten werden die Verhältnisse komplizierter. Haben beide Effekte vergleichbare Amplituden und sind beide Zeiten mindestens um den Faktor 10 verschieden, so kann folgendermaßen verfahren werden:

Zuerst wird die längere Relaxationszeit aus einem Oszillogramm mit geeigneter Ablenkzeit ermittelt durch halblogarithmische Auftragung der e-Funktion. Die vorgelagerte schnelle Zeit erscheint bei dieser Ablenkzeit nur als senkrechter Strich am Anfang der Kurve, stört also hierbei nicht, zumal wenn man den ersten Kurventeil nicht berücksichtigt. Zur Ermittlung der schnellen Zeit wird wieder ein Oszillogramm mit geeigneter Ablenkzeit verwendet. Die nachfolgende langsame Zeit macht sich dadurch bemerkbar, daß die Kurve nicht wieder nach dem Abklingen des ersten Effekts die ursprüngliche Grundlinie vor dem Platzen der Membran erreicht, sondern mit kleinerer Steigung weiter abfällt. Unter den genannten Voraussetzungen kann die zweite Zeit als linear abfallend betrachtet werden, man gewinnt also die schnellere Zeit dadurch, indem man auf dem Oszillogramm die langsamere Zeit linear über das ganze Bild extrapoliert und die Differenz der e-Funktion mit der Geraden halblogarithmisch aufträgt.

Sind beide Zeiten nicht um einen Faktor von 10 getrennt, so kann man sie mit folgendem Näherungsverfahren ermitteln:

Man beginnt mit einem Oszillogramm mit einer so gewählten Ablenkzeit, daß die Grundlinie erreicht ist und ermittelt die langsamere Zeit mit Hilfe der halblogarithmischen Auftragung. Dann konstruiert man auf dem nächsten Oszillogramm mit halb so großer Ablenkzeit eine Kurve mit dieser Relaxationszeit und trägt die Differenz mit der gemessenen Kurve halblogarithmisch auf. So hat man bereits beide Zeiten ermittelt. Zur Kontrolle trägt man nun auch die gemessene Kurve halblogarithmisch auf und erhält eine Kurve mit einem linearen Teil zu dem eine

e-Funktion addiert ist. Aus dem linearen Teil ermittelt man die langsamere Zeit, durch Auftragung der Differenz von linearem Teil und e-Funktion die schnellere Zeit. Diese Zeiten müssen nun mit den vorher erhaltenen übereinstimmen. Dieses Verfahren kann nun mit einem weiteren Oszillogramm mit wieder der halben Ablenkzeit wiederholt werden. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn alle Oszillogramme die gleichen Amplituden haben. Man muß also immer mit der gleichen Einstellung der Meßelektronik arbeiten und benötigt immer den gleichen Platzdruck, was mit hinreichender Genauigkeit zu verwirklichen ist. Als Kontrolle dient in diesem Fall immer die Übereinstimmung der gemessenen Zeiten bei allen Oszillogrammen. Mit diesem Verfahren lassen sich Relaxationskurven mit zwei Zeiten auswerten, die um mindestens den Faktor 4 getrennt sind. Sind beide Zeiten noch weniger getrennt, so ist eine Auswertung unmöglich; die halblogarithmische Auftragung ergibt in diesem Fall nur eine Relaxationszeit, die zwischen den beiden liegt. Die genannten Verfahren lassen sich sinngemäß auch beim Vorliegen von mehr als zwei Zeiten anwenden.

Die Genauigkeit der Ermittlung der Relaxationszeiten ist bei Kurven mit nur einem Effekt und mindestens mittlerer Amplitude ungefähr $\pm 5\%$. Auch bei zwei hinreichend getrennten Zeiten mit vergleichbaren Amplituden ist die erreichbare Genauigkeit zwischen $\pm 5 - 10\%$. Liegen allerdings beide Zeiten nahe beieinander oder hat der Effekt nur eine geringe Amplitude, so muß man mit einem Fehler von 10 bis 25 % rechnen.

5. Auswertungsverfahren.

Zur Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit wird für den postulierten Mechanismus nach dem im vorigen Kapitel erläuterten Verfahren eine entsprechende Relaxationsgleichung aufgestellt. Es muß dann untersucht werden, für welchen Mechanismus die aufgestellte Gleichung die experimentelle Kurve am besten wiedergegeben werden kann. Diese Methode liefert aber nur manchmal keine eindeutigen Ergebnisse, zumal beim Vorliegen mehrerer Gleichgewichte die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit meistens nur klein ist. Außerdem ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Konzentration und Relaxationszeit verhältnismäßig kompliziert (vgl. Kap.3), so daß sich bei entsprechenden Fehlergrenzen der gefundene Kurvenverlauf durch verschiedene analytische Ausdrücke wiedergeben läßt. Hinzu kommen noch Unsicherheiten in der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen und auch in der Berechnung der Assoziationskonstanten.

Die Zuordnung der Relaxationszeiten erfolgt am sichersten bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten aufgrund der Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Ionen. Ein weiteres Hilfsmittel beim Vorliegen mehrerer Relaxationszeiten ist die Veränderung der Amplituden mit der Konzentration. Außer dem lassen sich wichtige Analogieschlüsse durch Vergleiche mit anderen Komplexen ziehen.

Nach diesen Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit vorgegangen. Zunächst wurden bei Systemen, bei denen die Gleichgewichtskonstanten bekannt waren, die Einzelkonzentrationen der beteiligten Spezies mit Hilfe eines Rechenprogrammes berechnet. Bei Systemen, bei denen die Gleichgewichtskonstanten nicht bekannt waren, wurden diese mit Hilfe eines Programmes aus dem gemessenen pH-Wert und der Gesamtkonzentration berechnet. Dabei wurden dann bei analogen Komplexen immer die selben Gleichgewichtskonstanten verwendet. Dann wurde die entsprechende Relaxationszeit aufgrund von Analogbetrachtungen und von

Amplitudenvergleichen - ein meßbarer Effekt muß immer zu einer Spezies gehören, deren Gleichgewichtskonzentration einen merklichen Anteil an der Gesamtionenstärke hat - einer bestimmten Reaktion zugeordnet und für diese und die in Frage kommenden vorgelagerten Gleichgewichte eine Relaxationsgleichung nach dem beschriebenen Verfahren von Castellan (14) aufgestellt. Eine Auftragung von $1/\tau$ gegen den gewonnenen Ausdruck mußte nun bei Richtigkeit des Mechanismus eine lineare Beziehung ergeben. Die Steigung der Geraden lieferte die Bildungsgeschwindigkeitskonstante, der Achsenabschnitt die Dissoziationskonstante. Dabei muß letztere dem Wert, der als Achsenabschnitt aus der Auftragung von $1/\tau$ gegen τ_{ges} gewonnen wurde, gleich sein. Ferner darf, was eine weitere Kontrolle der Richtigkeit der Zuordnung ermöglicht bei Gültigkeit des Eigen-Mechanismus der Wert der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten nicht größer sein als das Produkt aus bekannter Geschwindigkeitskonstante für den Wasseraustausch am Kation und der nach der Fuoss-Theorie berechneten Assoziationskonstanten. Schließlich muß auch noch der Quotient von Bildungsgeschwindigkeitskonstante und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante gleich sein dem bekannten Wert der zu der entsprechenden Reaktion gehörenden Gleichgewichtskonstante. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich auch sehr komplizierte Systeme mit vielen Gleichgewichten und mehreren Relaxationszeiten sicher auswerten.

6. Kinetische Untersuchungen von Vanadylmalonat und Vanadyloxalat.

Die Relaxationszeiten von Vanadylmalonat und Vanadyloxalat liegen im bequem meßbaren Millisekundenbereich. Die Messungen wurden bei 14°C, 25°C und 36°C ausgeführt. In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In den Abb. 1a und 1b, 2a und 2b sind die bei 25°C gemessenen Relaxationszeiten in Form ihrer Reziprokwerte gegen die Wurzel der Gesamtkonzentration aufgetragen. Ferner sind im Anhang einige ausgewählte Bilder von Relaxationsoszillogrammen gezeigt. (33)

Tabelle 1

Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-Malonsäure

VO ²⁺ _{ges}	Mal ²⁻ _{ges}	pH	t=14°C			t=25°C			t=36°C		
			τ ₁ ms	τ ₂ ms	τ ₃ s	τ ₁ ms	τ ₂ ms	τ ₃ s	τ ₁ ms	τ ₂ ms	τ ₃ s
0,1	0,1	2,9	0,71	40	---	0,35	10	---	---	2,9	---
0,03	0,03	3,3	2,5	61,5	---	0,9	15,5	---	---	4	---
0,01	0,01	3,8	6,8	80	---	1,6	20	---	---	4,3	---
0,003	0,003	4,3	12,5	90	---	2,4	26	---	---	6,5	---
0,001	0,001	4,7	20	127	6	5	32	2	---	7,2	---
0,01	0,02	2,5	---	---	---	---	15	---	---	---	---
0,001	0,002	3,2	---	---	---	---	32	---	---	---	---

Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-Oxalsäure

$\text{VO}^{2+}_{\text{ges}}$	$\text{Ox}^{2-}_{\text{ges}}$	pH	$t=14^{\circ}\text{C}$			$t=25^{\circ}\text{C}$			$t=30^{\circ}\text{C}$		
			τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 s	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 s	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 s
0,1	0,1	2,6	2,5	109	---	0,78	32	---	0,3	10	---
0,03	0,03	3,2	3	196	---	0,94	56	---	0,45	15,4	---
0,01	0,01	3,7	3,2	267	---	1	69	---	0,51	21,9	---
0,003	0,003	4,2	3,7	360	---	1,1	120	---	0,6	36	---
0,001	0,001	4,7	---	450	---	1,1	165	---	---	---	---
0,0003	0,0003	5	---	---	15	1,2	---	5	---	---	1,5
0,01	0,02	2	---	---	---	---	28	---	---	---	---
0,001	0,002	3,1	---	---	---	---	125	---	---	---	---
0,0001	0,0002	4,1	---	---	---	---	310	---	---	---	---

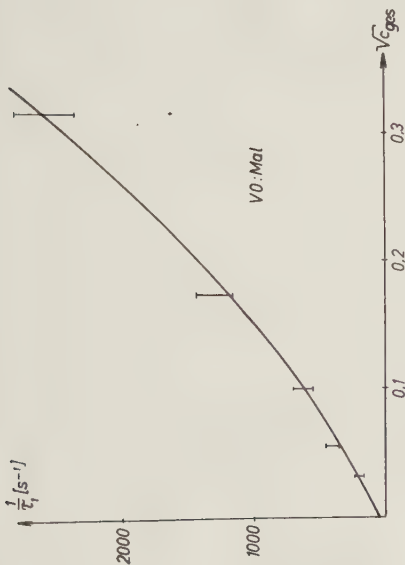


Abb.1a. Vanadyl-Malonsäure
Auftragung $1/\tau_1 = f(V_{\text{Ox}}^{\text{ges}})$

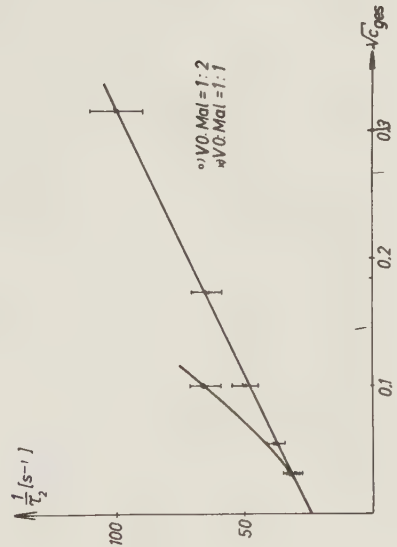


Abb.1b. Vanadyl-Malonsäure
Auftragung $1/\tau_2 = f(V_{\text{Ox}}^{\text{ges}})$

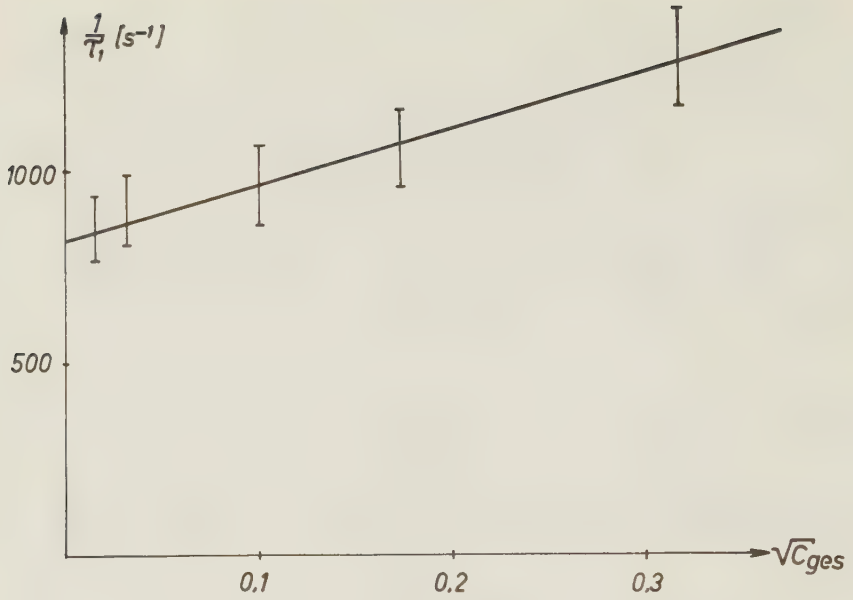


Abb.2a. Vanadyl-Oxalsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(\sqrt{C_{ges}})$

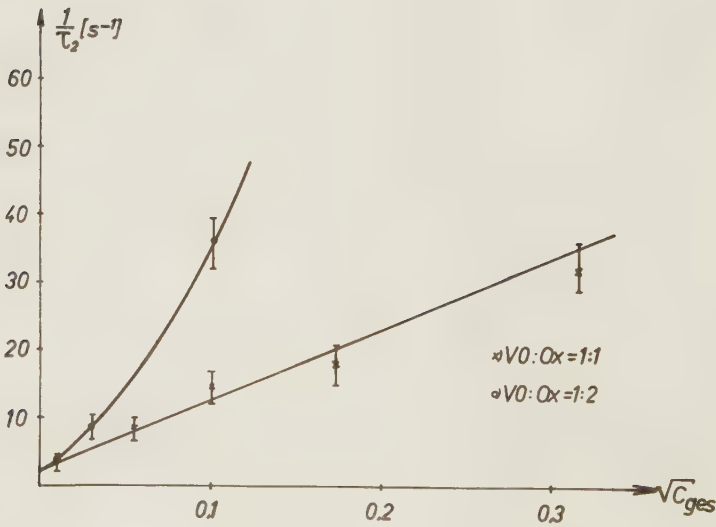
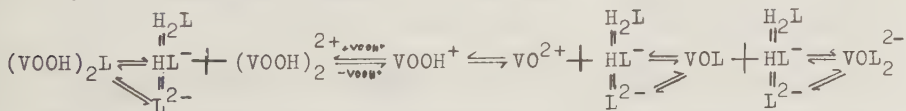


Abb.2b. Vanadyl-Oxalsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(\sqrt{C_{ges}})$

Man sieht beim System Vanadylmalonat das Auftreten von 3 Relaxationszeiten, τ_1 , τ_2 und τ_3 . Dabei ist erwähnenswert, daß das Amplitudenverhältnis der beiden schnelleren Zeiten $A_1:A_2$ von 1:20 bei der höchsten bis 1:1 bei der niedrigsten untersuchten Konzentration variiert. τ_3 tritt nur bei sehr verdünnten Lösungen mit kleiner Amplitude auf.

Auch beim Vanadyloxalat wurden 3 Relaxationszeiten gemessen. Hier blieb aber das Amplitudenverhältnis der beiden schnelleren Relaxationszeiten $A_1:A_2$ im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich konstant 1:10, außerdem ist τ_1 im Gegensatz zu den Resultaten beim Vanadylmalonat nur wenig konzentrationsabhängig. τ_3 tritt wieder nur bei großer Verdünnung mit kleiner Amplitude auf. Wie aus den Tabellen und Abbildungen hervorgeht, bleibt nur τ_2 als einziger Effekt beobachtbar, wenn statt stöchiometrisch zusammengesetzter Lösungen solche mit doppelter Konzentration des Anions untersucht werden. Dies wurde beim Vanadylmalonat durch Zugabe von Malonsäure, beim Vanadyloxalat durch Zugabe von Kaliumhydrogenoxalat erreicht.

Für die Zuordnung der gemessenen Relaxationszeiten ist es wichtig, zu wissen, welche Reaktionsmöglichkeiten in den untersuchten Systemen bestehen. Aus einer Arbeit von Rosotti und Rosotti (8) ist bekannt, daß das Kation VO^{2+} in wässriger Lösung Hydrolyse erleidet, wobei im Primärschritt zunächst $VOOH^+$ gebildet wird, das sich dann zu dem stabilen Hydrolysefolgeprodukt $(VOOH)_2^{2+}$ dimerisiert. Für das Vanadylmalonat und -oxalat haben Iwakin, Woronowa und Tschaschtschina (9) gezeigt, daß stabile Komplexe mit der Zusammensetzung VOL und VOL_2^{2-} gebildet werden können, was auch schon vorher von Trujillo und (15) Torres gefunden worden war. Da prinzipiell jedes vorkommende Kation mit jedem Anion reagieren kann, wurden die Ergebnisse an folgenden Reaktionsschema (a) diskutiert:



L bedeutet Malonat bzw. Oxalat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesen Reaktionsschema Protonen und Wasser weggelassen.

Zunächst wurden, wie im vorigen Kapitel angegeben, die Einzelkonzentrationen der vorkommenden Spezies für alle untersuchten Gesamtkonzentrationen mit Hilfe eines Programmes berechnet. Die hierzu notwendigen Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Sie sind bis auf K_7 und K_8 bekannt. K_7 wurde gleich den Stabilitätskonstanten anderer Vanadylkomplexe mit einzähnigen Liganden (7), K_8 gleich K_1 angenommen. Die berechneten Einzelkonzentrationen sind in den Tab. 4 und 5 zusammengefaßt.

Tabelle 3
Gleichgewichtskonstanten für die Systeme Vanadyl-Malonsäure und Vanadyl-Oxalsäure

		Malonat	Oxalat
$K_1 = \frac{VOL}{VO^{2+} \cdot L^{2-}}$	(9)	$1,06 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^7$
$K_2 = \frac{VOL_2^{2-}}{VOL \cdot L^{2-}}$	(9)	$4,18 \cdot 10^3$	$2,12 \cdot 10^5$
$K_3 = \frac{VOOH^+ \cdot H^+}{VO^{2+}}$	(8)	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$K_4 = \frac{(VOOH)_2^{2+}}{(VOOH^+)^2}$	(8)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
$K_5 = \frac{HL^-}{H^+ \cdot L^{2-}}$	(10)	$4,93 \cdot 10^5$	$1,82 \cdot 10^4$
$K_6 = \frac{H_2L}{H^+ \cdot HL^-}$	(10)	$7,08 \cdot 10^2$	$1,82 \cdot 10^1$
$K_7 = \frac{VOLH^+}{VO^{2+} \cdot LH^-}$	20		100
$K_8 = \frac{(VOOH)_2L}{(VOOH)_2^{2+} \cdot L^{2-}}$		$1,06 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^7$

Diese Konstanten gelten für eine Temperatur von 25°C und eine Ionenstärke $\mu = 0$. K_1 wurde auf die Ionenstärke $\mu = 0$ umgerechnet.

Tabelle 4

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems VOMal für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_g^{2+} E-3	L_g^{2-} E-3	V^{2+} E-5	L^{2-} E-5	VL E-4	VL_2^{2-} E-5	H^+ E-5	VOH^+ E-5	$(VOH)_2^{2+}$ E-6	HL^- E-4	H_2L E-6	VLH^+ E-7	$(VOH)_2L$ E-5	J E-4
97	100	1059	2,939	747,0	917,9	63,00	27,83	112,3	43,44	1337	4379	79,17	428
29,1	30	258,5	1,985	235,4	195,3	28,34	17,76	38,88	18,24	296,8	620,3	35,41	104
9,7	10	78,45	1,555	78,94	51,31	13,58	12,25	16,97	8,138	69,19	99,77	17,08	32
2,91	3	22,54	1,283	23,13	12,41	6,125	8,234	7,275	3,365	13,60	13,17	7,465	9,8
0,97	1	7,424	1,110	7,331	3,400	3,027	5,634	3,316	1,517	3,113	2,065	3,274	3,7
9,7	20	187,7	0,790	74,15	24,48	203,5	1,835	0,406	54,44	6500	1404	0,160	81
0,97	2	21,80	0,428	7,253	1,298	51,7	0,943	0,096	9,283	312,4	34,65	0,032	12

V steht für VO, L für Malonat, V_g und L_g bedeuten die jeweiligen Gesamtkonzentrationen, wobei im Fall von V_g dem bei der Titration gefundenen Unterschuß von 3% Rechnung getragen wurde.

Tabelle 5

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems VOOx für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_g^{2+} E-3	L_g^{2-} E-3	V^{2+} E-5	L^{2-} E-7	VL E-4	VL_2^{2-} E-4	H^+ E-5	VOH^+ E-5	$(VOH)_2^{2+}$ E-6	HL^- E-7	H_2L E-10	VLH^+ E-9	$(VOH)_2L$ E-5	J E-4
100	100	1678	12,80	645,9	175,2	108,4	23,91	88,81	104,7	1331	7283	34,19	697
30	30	377,9	8,996	216,0	41,20	49,21	14,31	26,38	48,54	337,4	1105	15,08	162
10	10	102,8	7,515	75,30	12,00	23,94	8,905	9,180	24,43	91,95	187,5	6,723	47
3	3	25,78	7,003	22,91	3,402	10,94	5,220	2,953	11,87	21,81	26,06	2,625	13
1	1	7,285	7,171	7,577	1,152	5,362	3,111	1,015	6,370	5,931	4,225	1,055	4,2
10	20	1,690	211,4	18,21	81,61	700,7	0,004	0,000	16580	$2 \cdot 10^6$	1512	0,000	263
1	2	0,113	171,2	2,157	7,831	79,65	0,003	0,000	1984	25710	17,87	0,000	26
0,1	0,2	0,016	119,2	0,283	0,715	8,324	0,004	0,000	167,5	244,5	0,215	0,000	2,7

V steht für VO, L für Oxalat, V_g und L_g sind die jeweiligen Totalkonzentrationen

Als Beweis für die Richtigkeit des angegebenen Mechanismus kann die gute Übereinstimmung des gemessenen und des berechneten pH-Wertes dienen. Auf die Existenz des anionischen Komplexes deutet die Beobachtung hin, daß Lösungen von VOOx eine höhere spezifische Leitfähigkeit haben als gleich konzentrierte Lösungen von VOMal . Da Vanadyloxalat als Fünfring stabiler ist als der Sechsring des Malonats, lagert es daher auch mit größerer Wahrscheinlichkeit einen weiteren Liganden an als das Malonat. Eine weitere Stütze für den angenommenen Mechanismus bieten daher die spezifischen Leitfähigkeiten. Sie sind proportional den berechneten Ionenstärken von VOOx und VOMal (siehe Tab. 4 und 5).

Mit Hilfe der berechneten Einzelkonzentrationen lassen sich die beobachteten Effekte dem Reaktionsschema (a) eindeutig zuordnen. So gehört die Zeit τ_2 beim Malonat zur Bildung des Komplexes VOMal_2^{2-} , da sie bei Lösungen mit der Zusammensetzung $\text{VO}:\text{Mal} = 1:2$ den Haupteffekt darstellt. Eine Zuordnung zum Komplex VOMal ist nicht möglich. Aus der Gleichgewichtskonstanten für diesen Komplex von rund 10^6 und der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von 25 s^{-1} , die sich aus dem Achsenabschnitt von Abb. 1b ergibt, würde sich für VOMal eine Bildungsgeschwindigkeitskonstante von etwa $10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ ergeben, was wegen der Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch am VO^{2+} und 500 s^{-1} und einer Assoziationskonstanten von ungefähr 100 unwahrscheinlich ist. Auch zu einer anderen Spezies kann τ_2 nicht gehören. Einmal ist der Konzentrationsanteil der anderen Spezies nur gering, so daß die Relaxationszeit nur mit geringer Amplitude beobachtbar wäre, zu anderen sind auch die meisten infrage kommenden Reaktionen als Protonierungsreaktionen zu schnell. Zwar ist die Bildung des Komplexes VOMal_2^{2-} nicht direkt meßbar, da sich hierbei die Leitfähigkeit nicht ändert, aber durch die vorgelagerten schnellen Reaktionen, insbesondere durch den Reaktionsweg über die protonierte Form HMal^- , der bei Zusatz von Malonsäure eine Rolle spielt, tritt doch eine für die Messung genügende Änderung der Leitfähigkeit ein.

Wird von den vorgelagerten schnellen protolytischen Gleichgewichten nur das Gleichgewicht 5 berücksichtigt, so läßt sich

nach Castellan (14) die bereits in Kap. 3 erwähnte Gleichung (1) für den angegebenen Reaktionsmechanismus ableiten :

$$\frac{1}{\tau_2} = k_2 \cdot \frac{K_5 \cdot \text{Mal} \cdot (\text{VOMal} + \text{H} + \text{Mal}) + \text{VOMal} + \text{Mal}}{1 + K_5 \cdot (\text{H} + \text{Mal})} + k_{-2} =$$

$$= k_2 \cdot C + k_{-2}$$

Daß die Vernachlässigung der anderen vorgelagerten Reaktionen zulässig ist, wurde nachgeprüft, indem Beziehungen für Reaktionsmechanismen berechnet wurden in denen jeweils eine weitere vorgelagerte Reaktion berücksichtigt wurde. Dabei ergaben sich in den erhaltenen Konstanten in keinem Fall Änderungen über 20%.

Dieses Ergebnis erweist sich als für die Berechnung der Kinetik sehr günstig, da dann für jede der gemessenen Relaxationszeiten (mit Ausnahme von τ_3 bei Malonat und Oxalat und τ_2 bei Tartrat sowie τ_2 bei meso-Tartrat, wo durch schnellere Relaxationszeiten mit vergleichbarer Amplitude schon deutlich angezeigt ist, daß noch weitere Vergleichsgewichte eine Rolle spielen) der gleich kinetische Ausdruck benutzt werden kann. In Abb. 3 ist $1/\tau_2$ gegen den Ausdruck C aufgetragen, Es ergibt sich eine lineare Beziehung, mit der Steigung k_2 und dem Achsenabschnitt k_{-2} ; dieser ist schon aus der Abb. 1b erhältlich. Bei äquimolarem Zusatz von H_2Mal spielt auch der Reaktionsweg über das protonierte Anion HMal^- eine Rolle. Mit Hilfe der entsprechenden Beziehung

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{2\text{ges}} \cdot (C + 1/K_2)$$

läßt sich hier ein $k_{2\text{ges}}$ berechnen, aus dem nach Cavasino (19) nach der Gleichung $k_{2\text{ges}} = k_2 + k'_2 \cdot K_5 \cdot \text{H}$ die Konstanten k_2 und k'_2 (für den Reaktionsweg über das protonierte Anion) erhalten werden können. In Abb. 4 ist $k_{2\text{ges}}$ gegen $K_5 \cdot \text{H}$ aufgetragen. Die Steigung liefert k'_2 , der Achsenabschnitt k_2 . Die Übereinstimmung der k_2 -Werte ist in Anbetracht der gemachten Vereinfachungen zufriedenstellend. Ebenso stimmt der Literaturwert der Konstanten $K_2 = 4,18 \cdot 10^3$ mit der berechneten Konstanten $K_2 = k_2/k_{-2} = 2,5 \cdot 10^3$ gut überein, womit die Zuordnung gesichert ist.

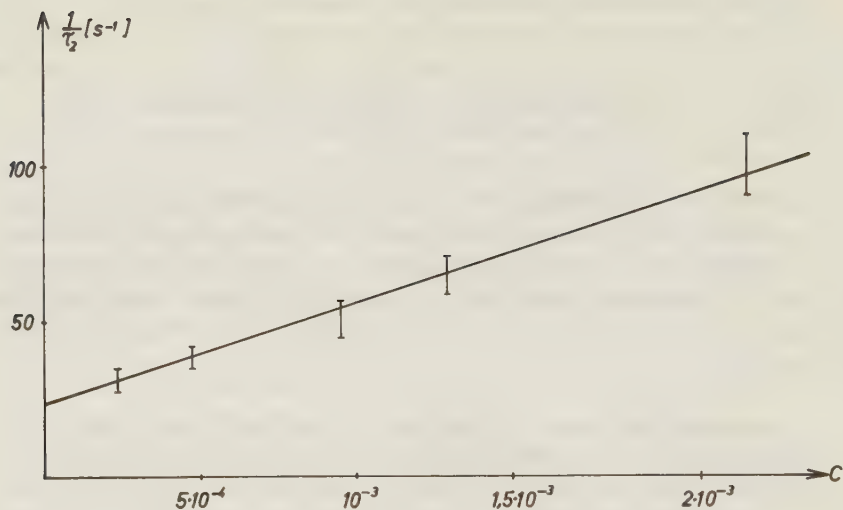


Abb. 3. Vanadyl-Malonsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(C)$

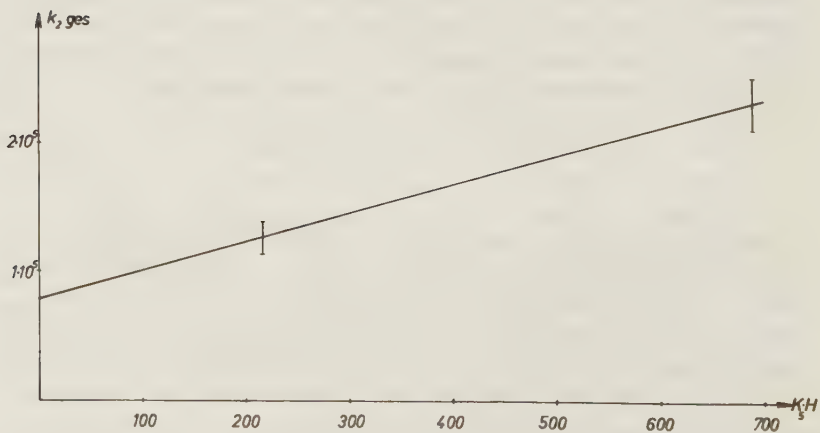


Abb. 4. Vanadyl-Malonsäure. Auftragung $k_{2,ges} = f(K_5 \cdot H)$

Für die Bildung des einfachen Komplexes ist offenbar τ_3 verantwortlich. Dazu paßt auch, daß dieser Effekt nur bei großer Verdünnung auftritt, denn die Stabilität des zugrundeliegenden Komplexes VOMal ist sehr groß. Aus diesem Grunde konnte auch keine Konzentrationsabhängigkeit von τ_3 bestimmt werden. So wurde nur nach Castellan (14) unter Berücksichtigung der Gleichgewichte 1.2 und 5 folgende Beziehung abgeleitet:

$$\frac{1}{\tau_3} = f_{++}^2 \cdot k_1 \cdot (VO + Mal) + (f_{++}^2 \cdot k_1 \cdot VO - k_{-1}) \cdot \frac{K_2 \cdot (VOMal - Mal) \cdot (K_5 \cdot (H + Mal) + 1) - K_2 \cdot VOMal \cdot K_5 \cdot H}{(K_2 \cdot (VOMal - Mal) + 1) \cdot (K_5 \cdot (H + Mal) + 1) - K_2 \cdot VOMal \cdot K_5 \cdot H} + f_{++}^2 \cdot k_1 \cdot VO \cdot \frac{K_2 \cdot (VOMal - Mal) \cdot K_5 \cdot H - (K_2 \cdot (VOMal + Mal) + 1) \cdot K_5 \cdot H}{(K_2 \cdot (VOMal + Mal) + 1) \cdot (K_5 \cdot (H + Mal) + 1) - K_2 \cdot VOMal \cdot K_5 \cdot H}$$

Nach dieser Beziehung wurden die Werte k_1 und k_{-1} mit Hilfe der bekannten Gleichgewichtskonstanten K_1 abgeschätzt.

Die Zeit τ_1 kann der Komplexbildung des dimeren Hydrolyseproduktes mit dem Malonat zugeordnet werden. Einmal verschwindet dieser Effekt bei Erniedrigung des pH-Wertes, weil dabei auch die Hydrolyseprodukte verschwinden. Außerdem läßt sich das Amplitudenverhältnis $A_1:A_2$, das, wie schon erwähnt, mit steigender Verdünnung von 1:20 zu 1:1 variiert, anhand von Tab. 4 gut erklären, denn das Verhältnis der Konzentrationen der beiden zugrundeliegenden Spezies $(VOOH)_2Mal$ und zu $VOMal_2^{2-}$ variiert in der gleichen Weise. Ein Blick auf Tab. 5 zeigt, warum beim VOOx ein derartiger Effekt nicht gefunden werden kann, denn hier hat die Konzentration des entsprechenden Komplexes $(VOOH)_2Ox$ immer nur einen geringen Anteil an der Gesamtionenstärke. Nur bei der Konzentration $c = 10^{-3} \text{ mol/l}$ könnte nach der Konzentration von $(VOOH)_2Ox$ eine Beobachtung dieses Effekts möglich sein. In der Tat zeigt ein entsprechendes Bild im Anhang einen Relaxationseffekt im Zeitbereich von 10 ms mit winziger Amplitude, der nach dem obengesagten zu dieser Spezies gehören kann. Eine genaue Auswertung und Zuordnung ist aber wegen der Kleinheit des Effekts und seines Auftretens bei nur einer Konzentration nicht möglich.

Quantitativ ergibt sich für τ_1 nach Castellan (14) die Beziehung

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{1\text{ges}}^+ \cdot \left(\frac{K_5 \cdot \text{Mal} \cdot ((\text{VOOH})_2 + \text{H} + \text{Mal}) + (\text{VOOH})_2 + \text{Mal}}{1 + K_5 \cdot (\text{H} + \text{Mal})} + \frac{1}{K_8} \right)$$

Der erhaltene $k_{1\text{ges}}^+$ -Wert ist noch pH-abhängig und läßt sich wieder gemäß $k_{1\text{ges}}^+ = k_1^+ + k_1^{+'} \cdot K_5 \cdot \text{H}$ in die Werte k_1^+ und $k_1^{+'}$ aufspalten. In Abb. 5 ist $k_{1\text{ges}}^+$ gegen $K_5 \cdot \text{H}$ aufgetragen. Die Steigung ergibt $k_1^{+'}$, der Achsenabschnitt $k_1^+ \cdot k_{1-}^+$ tritt als Achsenabschnitt in Abb. 1a auf.

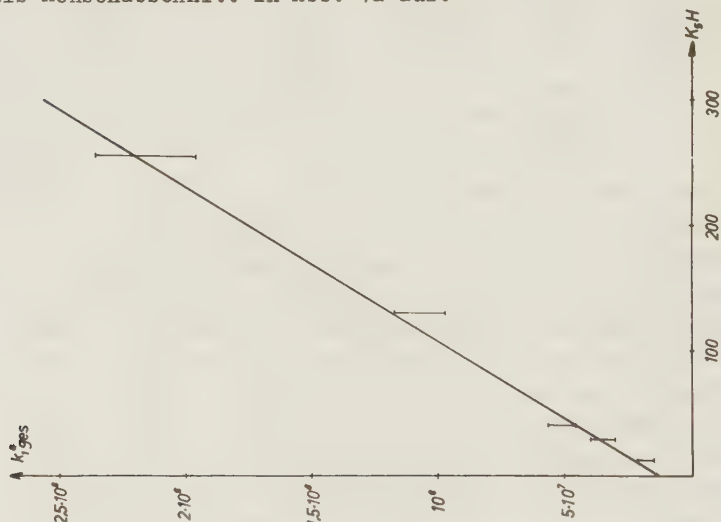


Abb. 5. Vanadyl-Malonsäure. Auftragung $k_{1\text{ges}}^+ = f(K_5 \cdot \text{H})$
 Beim Vanadyloxalat lassen sich die beiden langsamen Effekte τ_2 und τ_3 in gleicher Weise der Bildung des Bis-bzw. des Mono-Komplexes zuordnen. Da, wie aus Tab. 2 hervorgeht, τ_2 in dem Bereich liegt, in dem auch die Hydrolyse und die Dimerisation des Hydrolyseproduktes berücksichtigt werden müssen (16) wurden nur die Messung bei Zusatz von KHOx herangezogen, wo alle Nebenprodukte so weit zurückgedrängt sind, daß sie keine Rolle mehr spielen. Abb. 6 zeigt für VOOx die Auftragung von $k_{2\text{ges}}$ gegen $K_5 \cdot \text{H}$. Wieder ergibt sich aus der Steigung k_2 , aus dem Achsenabschnitt $k_2 \cdot k_{-2}$ kann als Achsenabschnitt der Abb. 2b entnommen werden. Der Quotient $k_2/k_{-2} = 4 \cdot 10^4$ ist wieder in befriedigender Übereinstimmung mit dem Literaturwert von K_2 .

Die Zeit τ_1 ist, wie aus Abb. 2a ersichtlich, nur wenig konzentrationsabhängig. Außerdem bleibt das Amplitudenverhältnis $A_1 : A_2$ im ganzen Konzentrationsbereich konstant 1:10. Dieser Effekt kann somit nicht zu irgendwelchen Hydrolyseprodukten gehören. Alle diese Anzeichen sprechen vielmehr dafür, daß er dem gesuchten Isomeren VOOx_2^{2-} zugeordnet werden muß, bei dem der zweite Ligand mit einem Zahn in äquatorialer, mit dem anderen Zahn in axialer Stellung koordiniert ist, zumal aus Tab. 5 hervorgeht, daß keine der sonst infrage kommenden Spezies in genügend großer Konzentration vorliegt. Zur Auswertung wurde wieder die Beziehung (1) benutzt und durch Aufstellen von Formel mit Einbeziehung der schnellen Vorgleichgewichte sichergestellt, daß die gemachten Vernachlässigungen zu keinem großen Fehler führen. In Abb. 7 ist $1/\tau_1$ gegen C aufgetragen. Dieser Auftragung wurden wieder in bekannter Weise die Geschwindigkeitskonstanten k_{2ax} und k_{-2ax} entnommen. Da beim VOOx $K_{2\ddot{a}q} (K_2 \text{ aus Tab. 3}) \gg K_{2ax} (=k_{2ax}/k_{-2ax})$ und beim Malonat $K_{2Mal} \ll K_{2\ddot{a}qOx}$, ist zu erwarten, daß der axiale Komplex des Malonats nur geringe Stabilität besitzt und daher kinetisch nicht beobachtet wird, was das Fehlen eines derartigen Effekts beim Vanadylmalonat erklärt.

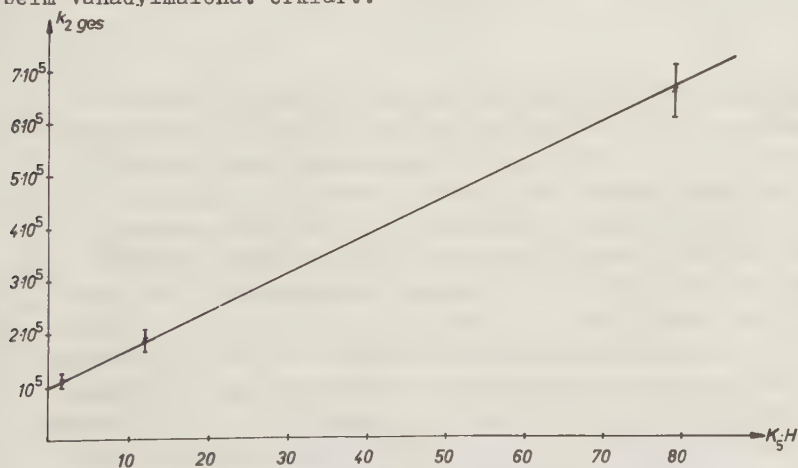


Abb. 6. Vanadyl-Oxalsäure. Auftragung $k_{2\text{ges}} = f(K_5 \cdot H)$

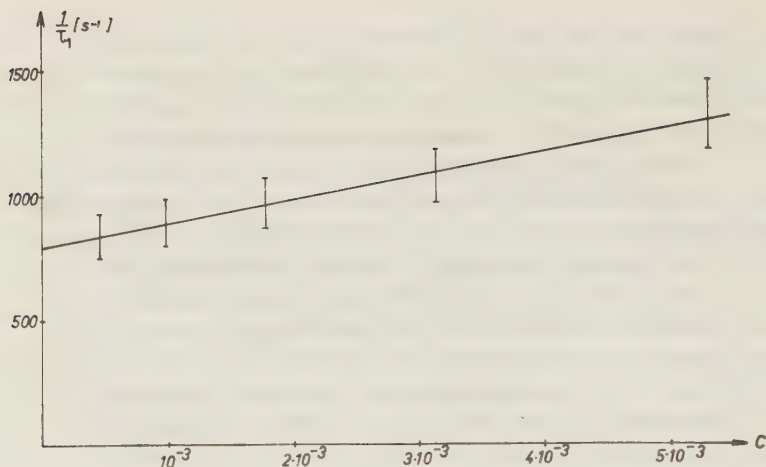


Abb. 7. Vanadyl-Oxalsäure. Auftragung $1/v_1 = f(c)$

Die Messungen bei 14°C und 36°C wurden in gleicher Weise wie die Messungen bei 25°C ausgewertet. Da für diese Temperaturen zum großen Teil die Gleichgewichtskonstanten nicht bekannt sind, und sich überdies aus dem Buch Stability Constants (10) ergab, daß die Gleichgewichtskonstanten von verschiedenen Autoren bei der gleichen Temperatur mehr schwanken als die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für eine Temperaturdifferenz von 11° ausmacht, wurden für diese Messungen dieselben Gleichgewichtskonstanten wie für 25°C verwendet. Gleichzeitig wurde durch Berechnungen mit um $\pm 10\%$ geänderten Gleichgewichtskonstanten sichergestellt, daß sich durch diese Vereinfachung die resultierenden Einzelkonzentrationen um weniger als 10% ändern. So wurden die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bei 14°C und 36°C in analoger Weise

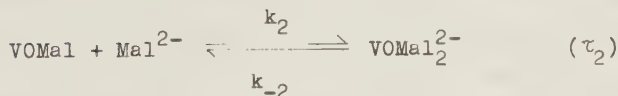
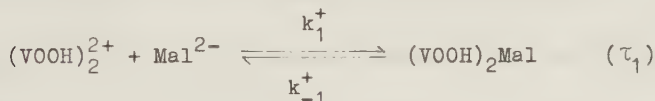
wie bei 25°C beschrieben ermittelt. Aus diesen Werten wurde dann nach der bekannten Formel

$$k_n = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^+}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^+}{RT}}$$

die Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ berechnet, soweit für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten die Temperaturabhängigkeit ermittelt werden konnte. In den Tab. 6 und 7 sind alle erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsparameter für Vanadylmalonat und Vanadyloxalat zusammengefaßt.

Tabelle 6

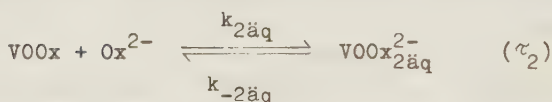
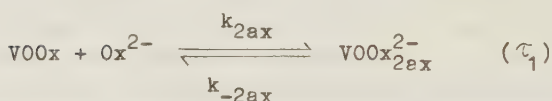
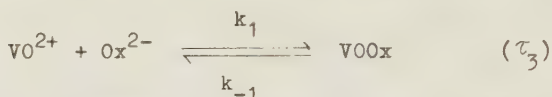
Geschwindigkeitskonstanten für Vanadylmalonat



k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	ΔH^+ (kcal)	ΔS^+ (cl)
k_1^+	---	$1,2 \cdot 10^7$	---	---	---
k_1^+	---	$8 \cdot 10^5$	---	---	---
k_{-1}^+	---	50	---	---	---
k_1	---	$2 \cdot 10^4$	---	---	---
k_{-1}	---	$2 \cdot 10^{-2}$	---	---	---
k_2	$1,9 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^5$	17	+20
k_2'	---	220	---	---	---
k_{-2}	8	24	75	17	+4

Tabelle 7

Geschwindigkeitskonstanten für Vanadylloxalat



k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	ΔH ⁺ (kcal)	ΔS ⁺ (cl)
k ₁	---	4·10 ⁴	---	---	---
k ₋₁	---	2·10 ⁻³	---	---	---
k _{2ax}	2,8·10 ⁴	1·10 ⁵	2,8·10 ⁵	17	21,5
k _{-2ax}	250	800	1400	13,5	0
k _{2äq}	3,3·10 ⁴	1·10 ⁵	2,65·10 ⁵	16	18
k _{-2äq}	0,83	2,5	8,2	17,5	1,5
k _{2äq} ¹	---	7,2·10 ³	---	---	---

Die k-Werte mit dem positiven Index haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension l/mol·s, die mit dem negativen Index als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension s⁻¹. Ferner gelten die k¹-Werte für den jeweils entsprechenden Reaktionsweg über das protonierte Anion HOx⁻. Für die relativen Fehler der k-Werte sowie der Aktivierungsgrößen gilt analog das bei Kapitel 10 Gesagte.

7. Kinetische Untersuchungen von Vanadylglykolat und Vanadylmalat.

Auch die Relaxationszeiten von Vanadylglykolat und Vanadylmalat lagen im gut meßbaren Milisekundenbereich. Die Messungen wurden wieder bei 14°C, 25°C und 36°C ausgeführt. In den Tab. 8 und 9 sind die Ergebnisse aufgeführt. In Abb. 8a, 8b, 9a und 9b sind die bei 25°C gemessenen reziproken Relaxationszeiten gegen die Wurzel der Gesamtkonzentration aufgetragen. Im Anhang sind einige ausgewählte Bilder vom Relaxations-Oszillogramm gezeigt.

Tabelle 8

Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-Glykolsäure

$\text{VO}_{\text{ges}}^{2+}$	$\text{Gly}_{\text{ges}}^{2-}$	ClO_4^-	pH	$t=14^\circ\text{C}$	$t=25^\circ\text{C}$	$t=36^\circ\text{C}$
0,1	0,2	---	3,1	5,9	1,75	0,52
0,01	0,02	---	3,5	8,2	2,2	0,685
0,001	0,002	---	3,8	16,3	4,1	1,55
0,0003	0,0006	---	4,0	24	6,2	2,5
0,0001	0,0002	---	4,3	---	10	---
0,1	0,1 ⁺	0,1 ⁺	2,1	---	7	---
0,05	0,05 ⁺	0,05 ⁺	2,2	---	7,7	---
0,01	0,01 ⁺	0,01 ⁺	2,6	---	15	---
0,001	0,001 ⁺	0,001 ⁺	3,5	---	23	---
0,0001	0,0001 ⁺	0,0001 ⁺	4,1	---	27	---

⁺Mischung zweier gleichkonzentrierter Lösungen von $\text{VO}(\text{Gly})_2$ und $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ im Verhältnis 1:1. Die Dimension der τ -Werte ist ms.

Tabelle 9

Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-Äpfelsäure

$\text{VO}^{2+}_{\text{ges}}$	$\text{Mal}^{2-}_{\text{ges}}$	pH	$t=14^{\circ}\text{C}$			$t=25^{\circ}\text{C}$			$t=36^{\circ}\text{C}$		
			τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms
0,1	0,1	2,8	1,6	10	120	0,5	3,1	37	---	1	12
0,01	0,01	3,2	---	26	---	---	8	---	---	2,5	---
0,001	0,001	3,7	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0,1	0,2	2,2	1,5	5	---	0,5	1,4	---	---	0,45	---
0,01	0,02	2,7	3,5	17	---	1,1	5,5	---	---	1,7	---
0,001	0,002	3,3	---	48	---	---	15	---	---	4,7	---
0,0001	0,0002	3,9	---	87	---	---	28	---	---	9	---
0,1	0,1	2,1 ⁺	---	11	---	---	4	---	---	1,1	---
0,01	0,01	2,5 ⁺	---	25	---	---	9,5	---	---	2,6	---
0,001	0,001	3,2 ⁺	---	55	---	---	20	---	---	5,8	---
0,0001	0,0001	3,9 ⁺	---	87	---	---	28	---	---	9	---

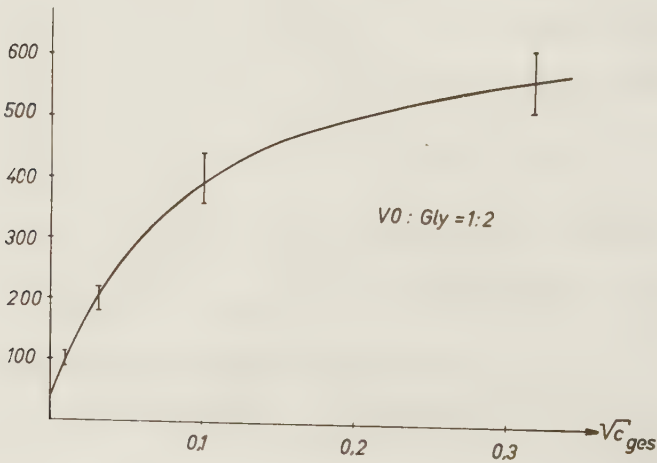


Abb.8a. Vanadyl-Glykolsäure. Auftragung $1/\tau = f(\sqrt{c_{\text{ges}}})$

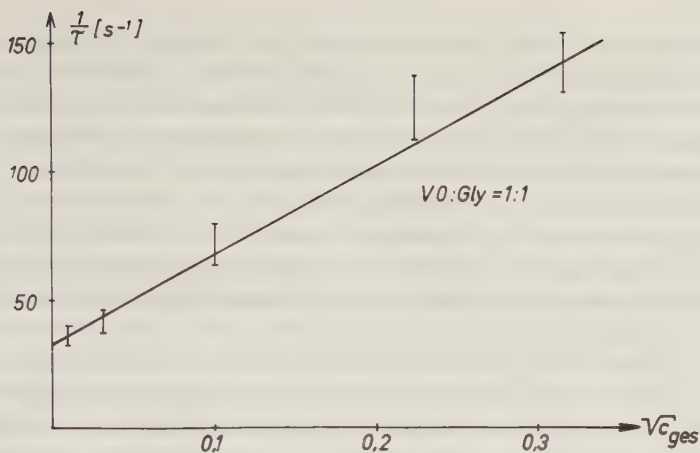


Abb.8b. Vanadyl-Glykole Säure. Auftragung $1/\tau = f(\sqrt{Vc_{ges}})$

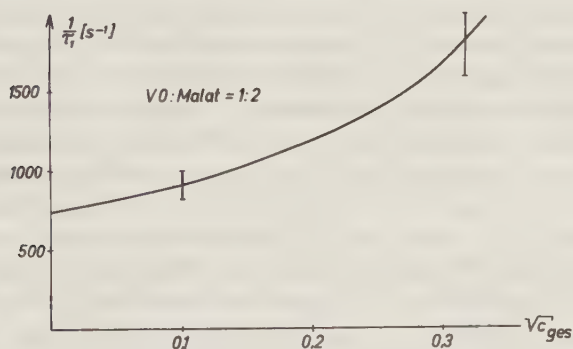
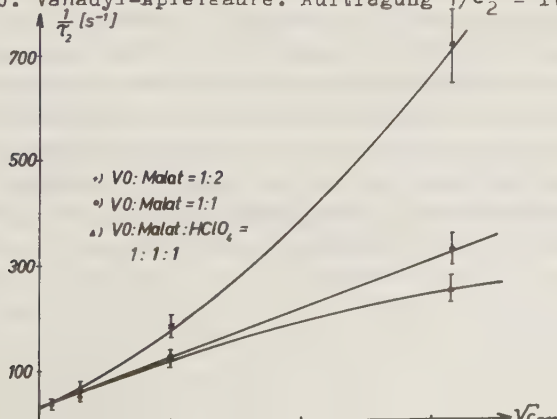


Abb.9a. Vanadyl-Äpfelsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(\sqrt{Vc_{ges}})$

Abb.9b. Vanadyl-Äpfelsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(\sqrt{Vc_{ges}})$

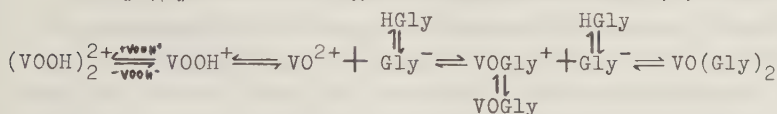


Man sieht beim System Vanadylglykolat das Auftreten von nur einer Relaxationszeit. Diese Relaxationszeit bleibt auch bestehen, wenn man von stöchiometrisch zusammengesetzten Lösungen zu Lösungen mit dem Konzentrationsverhältnis Kation: Anion von 1:1 übergeht. Dies wurde erreicht durch Zugabe äquimolarer Mengen von Vanadylperchlorat. Man erkennt an Abb. 8b, daß die Relaxationszeit erheblich langsamer wird, in der Auftragung aber zum gleichen Achsenabschnitt führt. Unter keiner Bedingung wurde das Auftreten einer zweiten Relaxationszeit festgestellt.

Dagegen treten beim Vanadylmalat 3 Relaxationszeiten auf. Hierbei ist der mittlere Effekt τ_2 eindeutig der Haupteffekt. Die schnellste gemessene Zeit wird bei stöchiometrisch zusammengesetzten Lösungen bei verhältnismäßig großen Konzentrationen beobachtet und verschwindet bei Zugabe von Überschorsäure. Setzt man dagegen äquimolare Mengen von Äpfelsäure zu, so ist dieser Effekt auch noch bei nicht allzu großer Verdünnung meßbar. Der langsamste Effekt τ_3 dagegen ist nur bei stöchiometrisch zusammengesetzten Lösungen bei der höchsten untersuchten Konzentration beobachtbar und verschwindet unter allen anderen Bedingungen. Da Äpfelsäure optisch aktiv ist, ist an dieser Stelle erwähnenswert, daß Lösungen von D-, L- oder racemischem Malat die gleichen Ergebnisse liefern, d.h. nicht nur die gemessenen Relaxationszeiten, sondern auch die spezifischen Leitfähigkeiten sind in allen drei Fällen gleich. Vanadylmalat zeigt also keine stereospezifischen Effekte im Gegensatz zu den Tartraten.

Die Zuordnung der gemessenen Relaxationszeit beim Vanadylglykolat kann nach einem relativ einfachen Reaktionsschema erfolgen. Das einfach gebaute Anion Glykolat kann nämlich nur in der bereits erwähnten Weise wie alle α -Hydroxycarbonsäuren koordinieren; es kann weder einen Doppelkomplex noch einen mehr als zweifach koordinierten Komplex bilden. Damit bleiben als mögliche Komplexe nur der Monokomplex VOGly^+ und der Biskomplex $\text{VO}(\text{Gly})_2$ übrig. Die gemessene Relaxationszeit kann nun wegen des mit anderen Vanadylkomplexen mit α -Hydroxycarbon-

säuren gemeinsamen Achsenabschnittes in der Auftragung von $1/\tau$ gegen Tc_{ges} (s. Abb. 15) nur zum Monokomplex $VOGly^+$ gehören. Die Untersuchungen mit Vanadylglykolatlösungen, bei denen das Konzentrationsverhältnis $VO^{2+}:Gly^- = 1:1$ ist, was durch Zugabe von Äquimolaren Mengen von Vanadylperchlorat erreicht wurde, machen diese Zuordnung eindeutig. Denn hier bleibt diese Relaxationszeit erhalten, wie man in Abb. 8b an dem gleichen Achsenabschnitt unschwer ersehen kann. Auch die Amplitude des Effekts nimmt nicht wesentlich ab, wenn man berücksichtigt, daß durch die Zugabe des vollständig dissoziierten Vanadylperchlorats die relative Leitfähigkeitsänderung wesentlich kleiner wird. Würde der Effekt beim stöchiometrisch zusammengesetzten Vanadylglykolat zu dem Biskomplex gehören, so müßte er, wie anhand von Tab. 11 ersichtlich ist, bei Zugabe von Vanadylperchlorat verschwinden mit dem Verschwinden der zugrundeliegenden Spezies $VO(Gly)_2$. Der bei diesen Lösungen auftretende Effekt müßte dann ~~zusammen~~ anderen Achsenabschnitt führen, denn durch einen bereits koordinierten Liganden wird der Austritt des zweiten Liganden immer beschleunigt (20). Somit lassen sich die Ergebnisse beim Vanadylglykolat am folgenden Reaktionsschema (b) diskutieren:



$VOGly$ ist der Monokomplex, dessen alkoholisches Proton abdissoziiert ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesem Reaktionsschema Protonen und Wasser weggelassen.

Auch hier sind die Gleichgewichtskonstanten für die Schritte 1, 2 und 5 nicht bekannt. Es wurden die analogen Konstanten wie die bei den Tartraten (siehe Kap. 8) berechneten verwendet. K_1 wurde dabei als Quotient der Bildungsgeschwindigkeitskonstante, die bei angenommener Gültigkeit des Eigenmechanismus gleich dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch und der Assoziationskonstanten ist, und der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten, die gleich dem Achsenabschnitt von Abb. 15 ist, angenommen. Es wurde aber etwas höher gewählt als für die analogen Komplexe $VOTH^+$, da auch die Stabilitätskonstante für Glykolsäure größer ist als die vergleichbaren Konstanten für die einzelnen Weinsäuren und Äpfelsäure. K_2 für den Biskomplex wurde so gewählt, daß

der Stabilitätsunterschied zwischen Mono- und Biskomplex etwa gleich groß ist wie bei einer Reihe von ähnlichen Komplexen anderer Metalle. Für die Dissoziation des alkoholischen Protons wurde wieder die bei den Tartraten (siehe nächstes Kapitel) erhaltene Gleichgewichtskonstante angenommen. Damit erhält man die in Tab. 10 zusammengefaßten Gleichgewichtskonstanten. Mit Hilfe dieser wurden wieder die Einzelkonzentrationen der vorkommenden Spezies mit Hilfe eines Programmes berechnet. Für die Richtigkeit dieses Mechanismus spricht wieder die gute Übereinstimmung des gemessenen pH-Wertes mit den mit Hilfe der angegebenen Konstanten berechneten pH-Werten. Sie sind in Tab. 11 aufgeführt. Die Auswertung erfolgte wieder mit der nach Castellan aufgestellten bekannten Beziehung(14):

$$\frac{1}{\tau} = f_{++} \cdot k_1 \cdot \frac{K_{11} \cdot \text{Gly} \cdot (\text{VO} + \text{H} + \text{Gly}) + \text{VO} + \text{Gly}}{1 + K_{11} \cdot (\text{H} + \text{Gly})} + k_{-1} = k_1 \cdot C + k_{-1}$$

Dabei ergab sich bei Verwendung der Werte für stöchiometrisch-zusammengesetztes Vanadylglykolat bei der Auftragung von $1/\tau$ gegen den Konzentrationsausdruck C keine lineare Beziehung, was darauf zurückgeführt werden muß, daß bei diesen Messungen der Biskomplex doch eine Rolle spielt. Deshalb wurden für die Auswertung die Messungen an Lösungen mit einem Konzentrationsverhältnis Vanadyl : Glykolat = 1:1 herangezogen, wo, wie aus Tab. 11 ersichtlich, der Biskomplex total unterdrückt ist. Hier ergab die Auftragung in Abb. 10 $1/\tau$ gegen den erwähnten Ausdruck C eine lineare Beziehung mit der Steigung k_1 und dem Achsenabschnitt k_{-1} . Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten $1,5 \cdot 10^3$ ist in befriedigender Übereinstimmung mit der Gleichgewichtskonstanten $K_1 = 5 \cdot 10^3$. Der Faktor 3 zeigt aber, daß die Konstante K_1 nach obiger Überlegung doch zu hoch gewählt wurde. Berechnungen der Einzelkonzentrationen mit einem K_1 -Wert von $1,5 \cdot 10^3$ ergaben jedoch, daß sich der Parameter C bei Verwendung dieser Werte nur um 5 % ändert, so daß auf diese Korrektur verzichtet werden konnte, da sich dadurch die Bildungsgeschwindigkeitskonstante nur innerhalb der Fehlergrenze ändern würde.

Tabelle 10

Gleichgewichtskonstanten für die Systeme Vanadyl-Glykol-
säure und Vanadyl-Äpfelsäure

		Glykolat	Malat
$K_1 = \frac{VOL}{VO^{2+} \cdot L^{2-}}$		$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$
$K_2 = \frac{VOL_2^{2-}}{VOL \cdot L^{2-}}$		$5 \cdot 10^1$	---
$K_3 = \frac{VOLH^+}{VOL \cdot H^+}$		---	$2 \cdot 10^4$
$K_4 = \frac{VO(LH)_2}{VOLH^+ \cdot LH^-}$		---	$2 \cdot 10^1$
$K_5 = \frac{VOL^- \cdot H^+}{VOL}$		$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$K_6 = \frac{(VOL)}{VOL}$		---	1
$K_7 = \frac{(VOL)^- \cdot H^+}{(VOL)}$		---	$2 \cdot 10^{-3}$
$K_8 = \frac{VO(LH)_2}{VOL_2^{2-} \cdot (H^+)^2}$		---	$4 \cdot 10^8$
$K_9 = \frac{VOOH^+ \cdot H^+}{VO^{2+}}$	(8)	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$K_{10} = \frac{(VOOH)_2^{2+}}{(VOOH^+)^2}$	(8)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
$K_{11} = \frac{LH^-}{L^{2-} \cdot H^+}$	(10)	$7,08 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^5$
$K_{12} = \frac{H_2L}{LH^- \cdot H^+}$	(10)	---	$2,87 \cdot 10^3$

Diese Konstanten gelten für eine Temperatur von $25^\circ C$ und
eine Ionenstärke von $\mu = 0$.

Tabelle 11

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems $\text{VO}(\text{Gly})_2$
für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_g^{2+}	L_f^-	V^{2+}	L^-	VL^+	VL_2	H^+	VL	$\text{VOH}^+(\text{VOH})_2^{2+}$	LH	J	
E-3	E-3	E-6	E-5	E-6	E-6	E-5	E-6	E-6	E-9	E-6	E-5
97	200	329,2	2056	19270	14950	61,74	62430	9,657	123,6	67830	2095
9,7	20	172,0	259,3	1771	204,6	46,98	7544	7,835	68,89	7682	277,3
0,97	2	48,78	42,54	93,95	1,902	22,90	820,5	4,864	24,86	656,4	47,57
0,29	0,6	18,56	17,94	15,60	0,136	12,32	253,2	3,499	12,64	151,5	19,86
0,1	0,2	6,772	7,922	2,570	0.010	6,046	85,00	2,631	7,074	33,19	8,626
97	100	23540	121,2	49970	1792	406,4	24590	82,29	11440	20640	12513
9,7	10	2935	31,99	2947	37,76	146,0	4038	38,23	1845	2620	1330
0,97	1	291,5	8,903	109,9	0,450	37,84	580,5	17,00	314,1	219,7	138,5
0,1	0,1	22,39	2,094	2,218	0,002	6,589	67,33	7,932	64,68	9,503	14,38

V steht für VO, L für Glykolat, V_g und L_g bedeuten die jeweiligen Gesamtkonzentrationen, wobei im Fall von V_g dem bei der Titration gefundenen Unterschuß von 3% Rechnung getragen wurde. VL bedeutet den Komplex Vanadylglykolat, bei dem das alkoholische Proton abgespalten ist. Die Lösungen mit Konzentrationen von Vanadyl und Glykolat im Verhältnis 1:1 wurden hergestellt durch Mischung zweier gleich konzentrierter Lösungen von $\text{VO}(\text{Gly})_2$ und $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$.

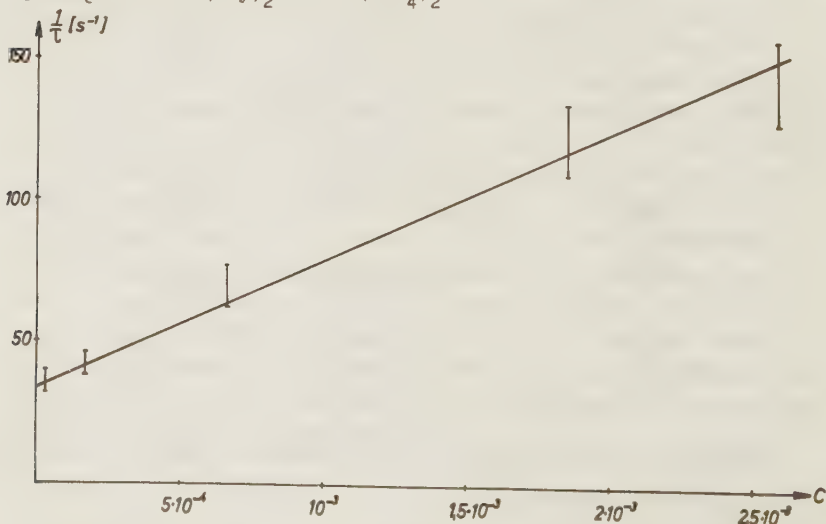
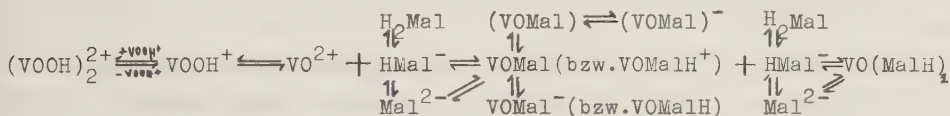


Abb. 10. Vanadyl-Glykolsäure. Auftragung $1/\tau = f(C)$

Beim Vanadylmalat, wäre zunächst zu erwarten in Analogie zu den entsprechenden Nickelkomplexen (21), daß die Auswertung nach dem gleichen einfachen Mechanismus erfolgen kann wie beim Vanadylglykolat. Aber schon das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten zeigt, daß dieses Reaktionsschema erweitert werden muß. Einmal besteht natürlich schon die Möglichkeit der Anlagerung eines Protons an den Komplex VOMalat zur Bildung von VOMalatH, mit der umso mehr gerechnet werden muß, als die freie Carboxylgruppe keine ω -ständige Hydroxylgruppe besitzt und somit mit Protonen stabile Komplexe bilden kann. Analoges kann auch mit dem Biskomplex $\text{VO}(\text{Malat})_2^{2-}$ unter Entstehung von $\text{VO}(\text{MalatH})_2$ geschehen. Ferner kann die freie Carboxalgruppe ebenfalls am Vanadyl koordinieren unter Ausbildung eines dreifach koordinierten Vanadylmalats. Somit läßt sich für Vanadylmalat folgendes Reaktionsschema (C) aufstellen:



(VOMal) ist der Komplex mit dreifach koordiniertem Malat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesem Reaktionsschema Protonen und Wasser weggelassen.

In diesem Schema lassen sich die beobachteten Relaxationszeiten zuordnen. So gehört der Effekt τ_2 zur Bildung des Monokomplexes wegen des gemeinsamen Achsenabschnittes in der Auftragung $1/\tau$ gegen $1/c_{\text{ges}}$ in Abb. 15. τ_1 läßt sich nur bei wenigen Systemen mit kleinen Amplituden beobachten. Es gehört wahrscheinlich zur Bildung des Biskomplexes, denn τ_1 ist einmal schneller als τ_2 , was bei der Zuordnung zu Biskomplex auch zu erwarten ist. Außerdem zeigt die Tatsache, daß dieser Effekt beim Verdünnen verschwindet, seine Amplitude aber bei Zugabe von überschüssiger Äpfelsäure größer wird, die Möglichkeit dieser Deutung. Ein Blick auf Tab. 12 gibt dies auch quantitativ wieder, denn die Konzentration der zugrundeliegenden Spezies $\text{VO}(\text{MalatH})_2$ hat immer da, wo der Effekt meßbar ist,

einen merklichen Anteil an der Gesamtionenstärke, während sie in den übrigen Fällen tatsächlich vernachlässigbar klein ist. β_3 wurde nur bei einer Konzentration beobachtet. Deshalb läßt es sich nicht eindeutig zuordnen. Einmal kann dieser Effekt zum dreizählig koordinierten Malat gehören. Dann müßte die Carboxylgruppe in axialer Stellung koordiniert sein. Wegen der Labilität dieser Position ist dann die Stabilität des dreifach koordinierten Komplexes nur wenig größer als die des zweifach koordinierten VO-Malats, was den auffallenden Stabilitätsunterschied zum 3-fach koordinierten Ni-Malat erklären würde. Andererseits könnte der Effekt aber auch zur Hydrolysefolgereaktion gehören, zumal dieser Effekt eine in diesem Zeitbereich liegende Relaxationszeit ergeben mußte (16). Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten kann wegen des obengesagten nicht getroffen werden; auch die Tatsache, daß bei Säurezugabe der Effekt verschwindet, trifft für beide Erklärungen zu.

Leider sind auch hier die Gleichgewichtskonstanten für die Schritte 1 - 8 nicht bekannt. Sie wurden wieder analog den bei Vanadylglykolat verwendeten Konstanten angenommen. So wurde zum Beispiel für die Dissoziationskonstante des Alkoholischen Protons der gleiche Wert verwendet wie bei den anderen α -Hydroxycarbonsäuren. K_1 wurde gleich den analogen Werten bei den anderen Komplexen, die sich als Quotient aus Bildungs- und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante wie bei Glykolat berechnen lassen, angenommen. K_3 wurde so zwischen K_{11} und K_{12} angenommen, daß die aus K_1 , K_3 und K_{11} berechenbare Stabilitätskonstante des Komplexes VOMalatH $1/5$ bis $1/10$ des Wertes von K_1 für VOMalat ist. Damit ergeben sich folgende in Tab. 10 aufgeführte Gleichgewichtskonstanten für Vanadylmalat.

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtskonstanten wurden wieder die Einzelkonzentrationen der verschiedenen Spezies berechnet.

Sie sind in Tab. 12 angegeben:

Tabelle 12

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems VOMalat für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_E^{2+} E-3	L_E^{2-} E-3	V^{2+} E-5	L^{2-} E-6	H^+ E-5	VL E-7	$V(LH)_2(VL)$ E-6	VLH^+ E-6	VL^- E-5	$(VL)^-VOH^+(VOH)_2^{2+}$ E-5 E-6 E-8	HL ⁻ E-5	H ₂ L E-6	VL ₂ E-8			
97	100	1200	309,8	43,81	32680	2639	3268	28640	2304	2304	425,6	27970	711,5	5794	12660
9,7	10	216,0	60,43	29,42	2990	43,56	299	1760	247,0	247	144,9	2553	150,5	1045	225,9
0,97	1	29,26	16,65	14,37	179,8	0,246	18,0	51,69	26,99	27,0	45,28	212,2	25,70	98,29	3,742
97	200	421,4	752,7	81,33	29110	20350	2911	47380	1093	1093	81,36	1011	3280	50140	27390
9,7	20	163,6	100,2	57,70	3615	326,1	362	4170	153,8	154	55,49	377,8	479,7	6471	452,7
0,97	2	34,37	23,20	30,63	280,4	2,342	28	171,7	20,00	20	24,67	66,47	74,48	599,3	8,134
0,1	0,2	3,303	8,953	9,891	12,91	0,005	1,29	2,555	2,698	2,7	7,741	6,199	10,35	28,42	0,145
97 ⁺	100 ⁺	2912	106,1	155,9	17540	4423	1754	54680	387,5	388	260,2	11660	696,6	18090	2325
9,7 ⁺	10 ⁺	442,2	28,61	77,48	2212	86,41	22,1	3429	74,26	74,3	105,3	1443	163,9	2802	79,11
1 ⁺	1 ⁺	55,63	9,809	32,08	181,0	0,671	18,1	116,1	12,50	12,5	37,56	156,3	32,03	266,1	2,219
0,1 ⁺	0,1 ⁺	4,509	4,236	8,490	8,281	0,001	0,83	1,439	1,975	1,98	12,02	14,96	4,285	10,31	0,044

V steht für VO, L für Malat, V_F und L_F bedeuten die jeweiligen Gesamtkonzentrationen, wobei im Fall von V_E dem bei der Titration gefundenen Unterschub von 3% Rechnung getragen wurde. (VI) bzw. $(VL)^-$ bedeuten VOMalat mit dreifach koordiniertem Malat, bei $(VL)^-$ bzw. VL^- ist jeweils das alkoholische Proton abgespalten. Bei den mit ⁺ bezeichneten Lösungen wurde $HClO_4$ im Verhältnis 1:1 zugeetzt. Die zugehörigen Ionenstärken sind in der Reihenfolge abnehmender Konzentration: $6,7 \cdot 10^{-2}$, $8,85 \cdot 10^{-3}$, $1,15 \cdot 10^{-3}$; $6,22 \cdot 10^{-2}$, $9,86 \cdot 10^{-3}$, $1,56 \cdot 10^{-3}$, $2,18 \cdot 10^{-4}$; $1,45 \cdot 10^{-1}$, $1,77 \cdot 10^{-2}$, $2,16 \cdot 10^{-3}$, $2,41 \cdot 10^{-4}$.

Hiermit ergibt sich als guter Beweis für die Richtigkeit -des angegebenen Mechanismus wieder die befriedigende Übereinstimmung des gemessenen pH-Wertes mit den berechneten Werten. Diese Übereinstimmung ist insofern bemerkenswert, daß sie mit Verwendung der gleichen Stabilitätskonstanten für analoge Komplexe, was beispielsweise durch den gemeinsamen Achsenabschnitt aus Abb.15 gefordert werden muß, erzielt werden kann.

Die Auswertung für τ_2 erfolgt wieder nach der bekannten Beziehung (1). Die Auftragung von $1/\tau_2$ gegen den analogen Konzentrationsausdruck C ergibt für alle untersuchten Lösungen eine lineare Beziehung, die in Abb. 11 dargestellt ist, und der wieder in bekannter Weise k_2 als Steigung, und k_{-2} als Achsenabschnitt entnommen werden können. Der Quotient, dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten stimmt wieder gut mit der aus K_1 , K_3 und K_{11} berechneten Stabilitätskonstanten für VOMalath^+ überein. (Für die Konzentration des Anions wurde wieder aus den gleichen Gründen wie bei den Tartraten die von Malath^- eingesetzt, da die von Malat^{2-} zu gering ist). Ferner ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_2 der gleiche Wert wie bei den Tartraten und bei Glykolat, was auch zu erwarten war. Selbstverständlich stimmte bei allen Komplexen mit α -Hydroxy-Carbonsäuren der Wert der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten der Komplexe VOL bzw. VOLH^+ mit dem aus der Auftragung von Abb.15 als Achsenabschnitt entnehmbaren Wert überein. (Zum Vergleich: $k_2/k_{-2} = 1200$, $K_1 \cdot K_3 / K_{11} = 800$.)

Die nach dem analogen Ausdruck (1) erfolgte Auswertung von τ_1 liefert in Abb. 12 bei der Auftragung $1/\tau_1$ gegen den Ausdruck C die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_1 als Steigung und k_{-1} als Achsenabschnitt. Doch sei hierbei darauf hingewiesen, daß wegen der kleinen Amplituden und der Tatsache, daß dieser Effekt nur in einem kleinen Konzentrationsbereich gemessen werden konnte, diese Werte nur als ungefähre Abschätzungen mit einem entsprechend großen Fehler betrachtet werden dürfen.

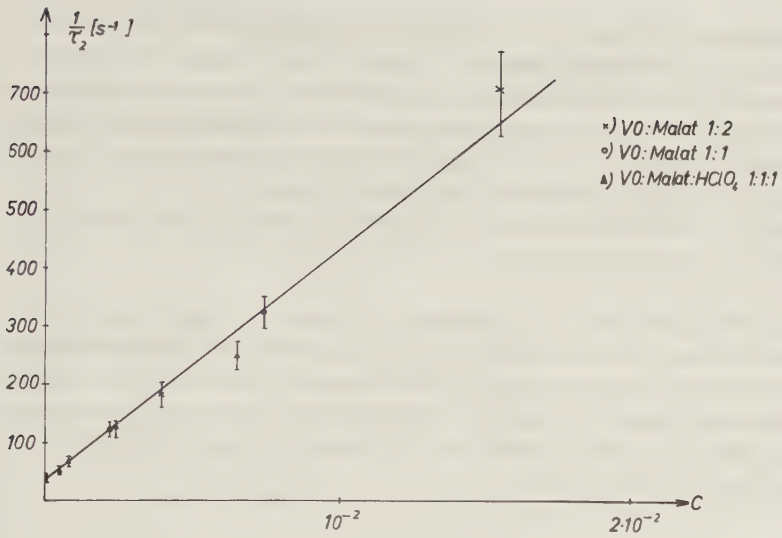


Abb.11. Vanadyl-Äpfelsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(C)$

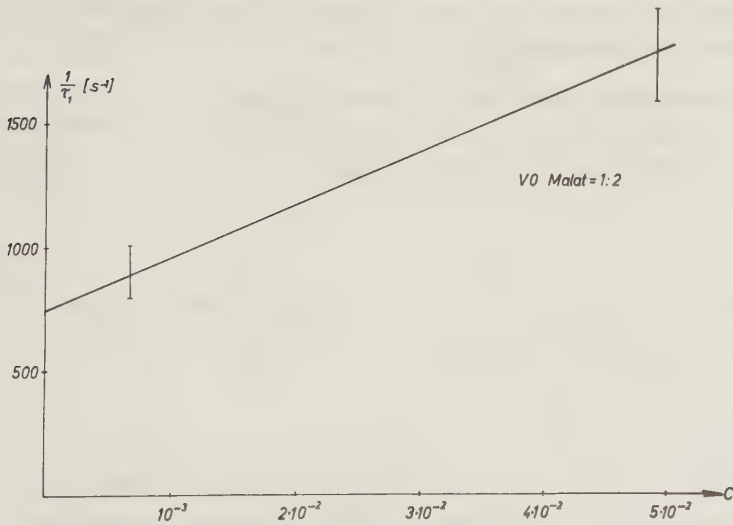


Abb.12. Vanadyl-Äpfelsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(C)$

$\sim_3$ kann nicht quantitativ ausgewertet werden, da dieser Effekt nur bei einer einzigen Lösung beobachtbar war.

Besonders sei hier auf die Tatsache hingewiesen, daß Lösungen von Vanadyl-L-Malat, -D-Malat und -DL-Malat in jeder Hinsicht gleiche Ergebnisse liefern, also kein stereospezifisches Verhalten zeigen. Das erhärtet die Tatsache, daß die beiden Effekte bei den optisch aktiven Tartraten nicht dem Mono- bzw. dem Biskomplex zugeordnet werden dürfen (siehe Kap. 8), denn in diesem Falle müßten Vanadylmalate ebenfalls Stereospezifität besitzen.

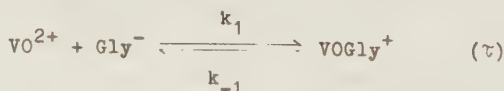
Die Messungen bei 14°C und bei 36°C wurden in gleicher Weise wie die bei 25°C ausgewertet. Aus den schon erwähnten Gründen wurden dabei die gleichen Stabilitätskonstanten wie bei 25°C verwendet. Aus der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, soweit diese zu ermitteln war, wurden nach der Formel

$$k_n = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^+}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^+}{RT}}$$

die zugehörigen Werte der Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ berechnet. In den Tab. 13 und 14 sind alle erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die zugehörigen Aktivierungsparameter für Vanadylglykolat und Vanadylmalat angegeben.

Tabelle 13

Geschwindigkeitskonstanten für Vanadylglykolat

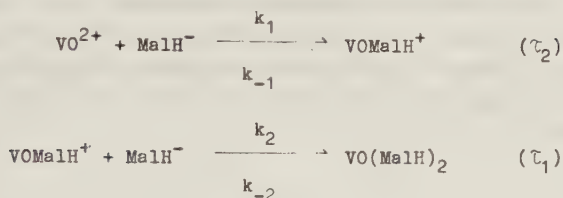


k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	ΔH^+ (kcal)	ΔS^+ (cl)
k_1	$1,21 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$1,46 \cdot 10^5$	18,5	+25
k_{-1}	12	34	100	16,5	+3,8

Die k-Werte mit dem positiven Index haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension l/mol.s, die mit dem negativen Index als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension s⁻¹

Tabelle 14

Geschwindigkeitskonstanten für Vanadylmalat



k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	$\Delta H^\ddagger$ (kcal)	$\Delta S^\ddagger$ (cl)
k_1	$1,3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$	18	+23,5
k_{-1}	12,5	34	105	16,5	+3,8
k_2	---	$2 \cdot 10^4$	---	---	---
k_{-2}	---	750	---	---	---

Für die Dimensionen der k-Werte sowie für die relativen Fehler der k-Werte und der Aktivierungsgrößen gilt das bei Tab. 10 Gesagte. Die k-Werte mit dem positiven Index haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension $l/mol \cdot s$, die mit dem negativen Index als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension s^{-1} .

8. Kinetische Untersuchungen von Vanadyltartrat und Vanadylmesotartrat.

Auch bei den Vanadyltartraten liegen die gemessenen Relaxationszeiten im gut meßbaren Millisekundenbereich. Die Messungen wurden bei 14°C, 25°C und 36°C ausgeführt. In den Tabellen 15 und 16 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In den Abb. 13a, 13b, 14a und 14b sind die reziproken Relaxationszeiten gegen die Wurzel der Gesamtkonzentration aufgetragen. Im Anhang sind einige ausgewählte Bilder von Relaxationsoszillogrammen gezeigt. (33)

Tabelle 15

Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-Weinsäure

VO ²⁺ _{ges}	L-T ²⁻ _{ges}	DL-T ²⁻ _{ges}	pH	t=14°C		t=25°C		t=36°C	
				τ_1 ms	τ_2 ms	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_1 ms	τ_2 ms
0,1	0,1	---	2,3	22	284	6	69	1,9	20
0,01	0,01	---	2,7	44	530	12,1	137	3,8	37
0,001	0,001	---	3,4	68	930	20	276	7,1	82
0,0003	0,0003	---	3,9	80	1050	28	400	---	110
0,1	---	0,1	2,3	20	325	5,6	98	---	23
0,01	---	0,01	2,8	40	590	11,1	160	3,4	45
0,001	---	0,001	3,5	61	1000	18	305	---	---
0,0003	---	0,0003	4	---	1200	25	430	---	---

Tabelle 16
Relaxationszeiten des Systems Vanadyl-meso-Weinsäure

$\text{VO}_{\text{ges}}^{2+}$	$\text{ms-T}_{\text{ges}}^{2-}$	pH	$t=14^{\circ}\text{C}$			$t=25^{\circ}\text{C}$			$t=36^{\circ}\text{C}$		
			τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms	τ_1 ms	τ_2 ms	τ_3 ms
0,1	0,1	2,6	---	31	300	---	9	74	---	3	27
0,01	0,01	3	15	60	485	5,2	22	148	2,2	8	56
0,001	0,001	3,6	30	115	---	11	39	---	4	15	---
0,0003	0,0003	4	40	170	---	15	62,5	---	---	---	---
0,0001	0,0001	4,3	---	---	---	---	90	---	---	---	---
0,1	0,1	2,2 ⁺	---	---	---	3,4	---	---	---	---	---
0,05	0,05	2,2 ⁺	---	---	---	4,3	---	---	---	---	---
0,01	0,01	2,6 ⁺	---	---	---	10	---	---	---	---	---
0,001	0,001	3,2 ⁺	---	---	---	20	---	---	---	---	---
0,0003	0,0003	3,5 ⁺	---	---	---	24,5	---	---	---	---	---
0,0001	0,0001	4 ⁺	---	---	---	29	---	---	---	---	---

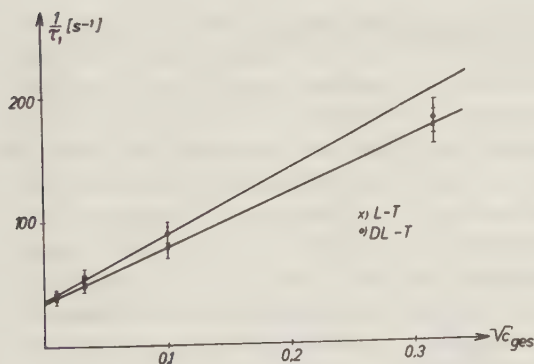


Abb.13a. Vanadyl-Weinsäure.
Auftragung $1/\tau_1 = f(\sqrt{C_{\text{ges}}})$

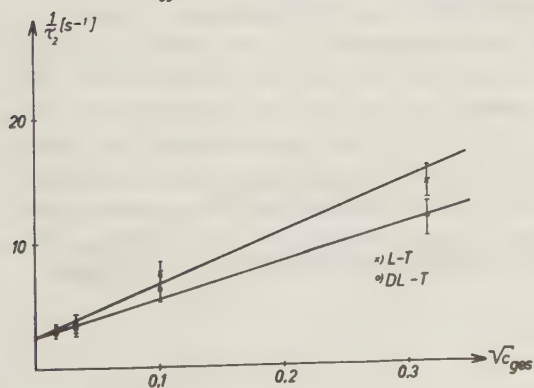


Abb.13b. Vanadyl-Weinsäure.
Auftragung $1/\tau_2 = f(\sqrt{C_{\text{ges}}})$

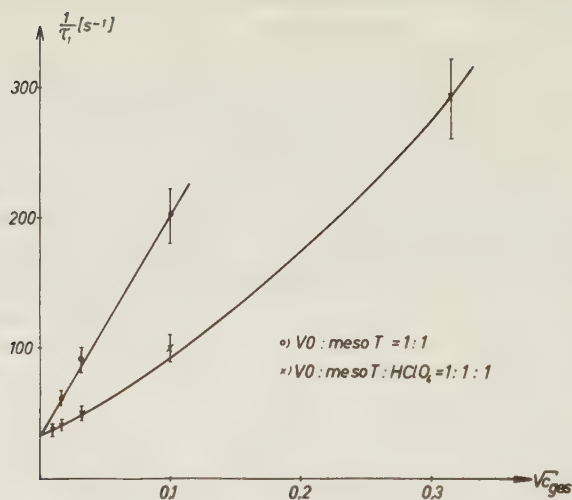


Abb.14a. Vanadyl-meso-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(\sqrt{Vc_{ges}})$

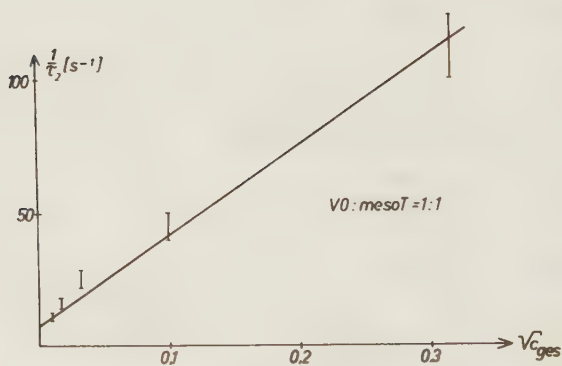


Abb.14b. Vanadyl-meso-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(\sqrt{Vc_{ges}})$

Beim System Vanadyl-L-Tartrat wurden zwei Relaxationseffekte mit dem Amplitudenverhältnis 1:2 beobachtet. Die beiden optisch aktiven Tartrate liefern gleiche Ergebnisse, während beim racemischen Tartrat τ_1 schneller, τ_2 dagegen langsamer wird als beim reinen D- oder L-Tartrat.

Beim System Vanadyl-mesotartrat wurden 3 Relaxationszeiten gefunden. Dabei haben die beiden schnelleren Effekte ein Amplitudenverhältnis $A_1 : A_2 = 1 : 1$, τ_3 tritt dagegen nur bei den höchsten untersuchten Konzentrationen mit verschwindend kleiner Amplitude (etwa 1 % des Gesamteffekts) auf. Wie aus der Tab. 16 und Abb. 14a hervorgeht, bleibt τ_1 als einziger Effekt beobachtbar, wenn der Lösung äquimolare Mengen von Überchlorsäure zugesetzt werden. Dies ist für die Auswertung wichtig, da, wie aus Tab. 16 hervorgeht, τ_1 und τ_2 nur um dem Faktor 4 getrennt sind, was, wie schon in Kap. 4 erwähnt, eine genaue Bestimmung besonders von τ_1 sehr erschwert.

Bei der Zuordnung der gemessenen Relaxationszeiten für die optisch aktiven Tartrate könnte man zunächst annehmen, daß auch hier der gleiche Mechanismus wie bei Malonat und Oxalat gilt. Damit würde τ_1 zur Bildung des Biskomplexes, τ_2 zur Bildung des Monokomplexes gehören. Kustin (17) hat die von ihm gefundene einzige Relaxationszeit, die identisch mit τ_2 ist, auch der Bildung des Monokomplexes zugeschrieben. Sicher würden sich auch diese beiden Zeiten nach dem in Kap. 5 gesagten wegen der verhältnismäßig geringen Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten in diesem Sinne quantitativ interpretieren lassen. Dennoch können sie nicht den Reaktionen des Reaktionsschemas (a) zugeordnet werden. Aus den Messungen an Vanadylkomplexen mit $\mathcal{L}$ -Hydroxycarbonsäuren (s. Kap. 7 sowie Abb. 15) geht nämlich hervor, daß bei allen diesen Systemen eine der Relaxationszeiten bei der Auftragung von $1/\tau$ gegen $\sqrt{C_{\text{ges}}}$ immer den gleichen Achsenabschnitt, also immer die gleiche Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante ergibt. Alle $\mathcal{L}$ -Hydroxycarbonsäuren koordinieren am Metall mit einer Carboxyl- und der dazu $\mathcal{L}$ -ständigen Hydroxylgruppe. Die Abdissoziation ist somit

von weiteren Rest unabhängig. Da nun durch Messungen an Vanadylglykolat (siehe dort) mit Vanadylperchloratüberschuß sichergestellt ist, daß diese Relaxationszeit zu der Bildung des Monokomplexes gehört, erfordert der gleiche Achsenabschnitt bei den Tartraten die gleiche Zuordnung. Normalerweise dissoziieren Biskomplexe schneller als Monokomplexe, somit kann die längere Relaxationszeit nicht zur Bildung des Biskomplexes gehören. Aus Untersuchungen an Tartraten anderer Metalle ist aber bekannt, daß die Tartrate dazu neigen, zweikernige Komplexe zu bilden. (21,22) Es liegt daher nahe, auch hier den Haupteffekt auf diese Dimeren zurückzuführen. Dies läßt sich weiterhin durch folgende Untersuchungen an Nickeltartrat bekräftigen (23). Es wurden mit Hilfe der Drucksprungmethode Lösungen von Nickel-L-Tartrat und Nickel-DL-Tartrat untersucht, dabei wurden zwei Relaxationszeiten gefunden, die in Tab. 15a aufgeführt sind. Die Auswertung erfolgte gemäß der von Hoffmann und Nickel (21) aufgeführten Formeln für den Mechanismus $\text{Ni} + \text{T} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{NiT} (\tau_1)$ und $2\text{NiT} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} (\text{NiT})_2 (\tau_2)$

Die somit erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tab. 20a zusammengefaßt. Während nun die für Nickel-L-Tartrat gefundenen Relaxationszeiten mit den von Hoffmann und Nickel (21) gefundenen übereinstimmen, wird beim racemischen Nickel-Tartrat τ_1 schneller, τ_2 dagegen langsamer. Gleichzeitig nimmt beim Zusammengeben gleichkonzentrierter Lösungen von Nickel-L-Tartrat und Nickel-D-Tartrat der spezifische Widerstand der Lösung des entstandenen racemischen Nickeltartrat ab. Diese Befunde wurden dadurch erklärt, daß die Bildung des zweikernigen Komplexes $(\text{NiT})_2$ stereospezifisch in der Weise erfolgt, daß dieser Komplex nur entweder aus zwei Molekülen Ni-L-T oder aus zwei Molekülen Ni-D-T aufgebaut ist, es existiert also kein gemischter Komplex Ni-D-T-Ni-L-T. Damit nimmt also in den Lösungen von racemischen Nickeltartrat die zur Bildung des Doppelkomplexes zur Verfügung stehenden Komplexe NiT ab; gleichzeitig nimmt, da weniger Doppelkomplex gebildet wird, die Konzentration an freiem Ni^{2+} und T^{2-} zu. Somit läßt sich nach den Formeln für die Auswertung erkennen, daß tatsächlich τ_1 schneller, τ_2 langsamer werden muß. Ferner zeigen die aus den Relaxationszeiten berechneten Einzelkonzentrationen in Tab. 18a, daß die Ionenkonzentrationen

-51-
Tabelle 15a

Relaxationszeiten des Systems Nickel-Weinsäure

$\text{Ni}_{\text{ges}}^{2+}$	$\text{L-T}_{\text{ges}}^{2-}$	$\text{DL-T}_{\text{ges}}^{2-}$	τ_1 ms	τ_2 ms
$2,56 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$	---	1,25	32,5
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	---	1,56	48
$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	---	1,9	75
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	---	2,63	102
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	---	3,05	---
$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	---	3,6	---
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	---	4,25	---
$2,56 \cdot 10^{-2}$	---	$2,56 \cdot 10^{-2}$	1,12	43
$1 \cdot 10^{-2}$	---	$1 \cdot 10^{-2}$	1,47	60
$3 \cdot 10^{-3}$	---	$3 \cdot 10^{-3}$	1,88	84
$1 \cdot 10^{-3}$	---	$1 \cdot 10^{-3}$	2,6	106
$5 \cdot 10^{-4}$	---	$5 \cdot 10^{-4}$	3,1	---
$3 \cdot 10^{-4}$	---	$3 \cdot 10^{-4}$	3,65	---
$1 \cdot 10^{-4}$	---	$1 \cdot 10^{-4}$	4,15	---

Diese Relaxationszeiten wurden bei einer Temperatur von 25°C gemessen.

Tabelle 18a

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies der
Systeme Ni-L-T und Ni-DL-T

$\text{Ni}_{\text{g}}^{2+}$	$\text{L-T}_{\text{g}}^{2-}$	Ni^{2+}	L-T^{2-}	NiT	$\text{Ni}_{\text{g}}^{2+}$	$\text{DL-T}_{\text{g}}^{2-}$	Ni^{2+}	DL-T^{2-}	NiT
E-3	E-3	E-4	E-4	E-4	E-3	E-3	E-4	E-4	E-4
25,6	25,6	39	39	59	25,6	25,6	47	47	40
10	10	24,5	24,5	28	10	10	27,5	27,5	16,5
3	3	14,5	14,5	11,2	3	3	15	15	6
1	1	6,8	6,8	3,1	1	1	7	7	1,65

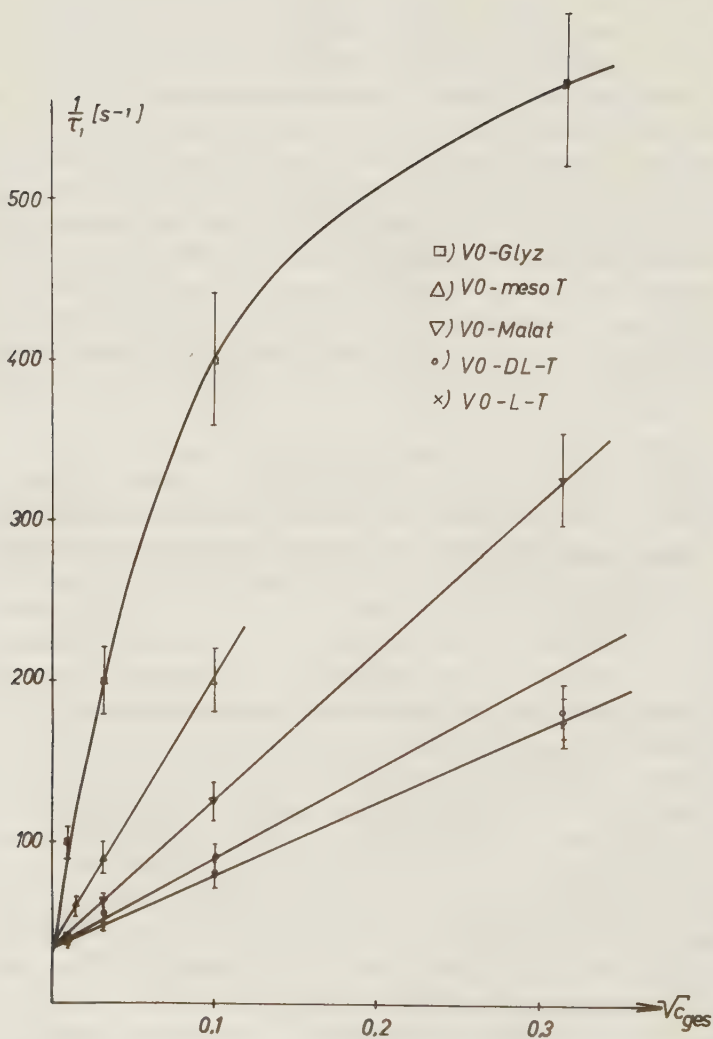
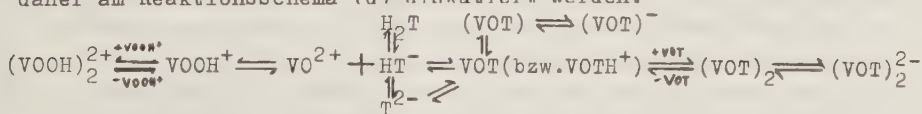


Abb.15. Vanadyl- α -Hydroxycarbonsäuren. Auftragung $1/\tau = f(\sqrt{c_{ges}})$

tration in Lösungen von racemischem Nickeltartrat größer ist als in Lösungen von optisch aktivem Nickeltartrat, was die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit erklärt. Durch Versuche an Atommodellen läßt sich zeigen, daß tatsächlich ein gemischter Doppelkomplex aus einem Ni-L-T und einem Ni-D-T infolge von Ringspannungen bzw. von *cis*-Stellung von Carboxylgruppen unwahrscheinlich ist (23).

Nun zeigt es sich analog bei den Vanadyltartraten, daß diese Reaktion ebenfalls stereospezifisch ist. Lösungen von D-oder L-Tartrat liefern gleiche Ergebnisse, Lösungen von D,L-Tartrat unterscheiden sich hiervon nicht nur in den gemessenen Relaxationszeiten, sondern auch in der spezifischen Leitfähigkeit. Damit muß aus zwei VO-T-Einheiten analog wie beim Ni ein stereospezifisches Dimeres gebildet werden. Die Bildung dieses Dimers (VOT)₂ erfolgt in der Weise, daß sich entweder zwei VO-D-T oder zwei VO-L-T-einheiten zusammenlegen, es wird also kein gemischter Doppelkomplex gebildet. Damit steht jedem VOT in Lösungen von racemischem Tartrat nur die Hälfte der anderen VOT-Moleküle zur Verfügung, was bewirkt, daß τ_2 langsamer wird. Dadurch steigt die Konzentration an VO-T und auch die an freiem VO²⁺ im T²⁻, wodurch τ_1 schneller werden muß. Die Abb. 13a und 13b zeigen auch, daß keine neue Zeit in den Lösungen von racemischem Tartrat auftritt. Die Ergebnisse müssen daher am Reaktionsschema (d) diskutiert werden.



(VOT) ist der Komplex mit dreifach koordiniertem Tartrat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesem Reaktionsschema Protonen und Wasser weggelassen.

Leider sind die Stabilitätskonstanten für die Schritte 1 - 5 nicht bekannt. Sie wurden mit Hilfe eines Programmes so berechnet, daß die in Lösungen von VO-T gemessenen pH-Werte richtig erhalten wurden. In Tab. 17 sind die Gleichgewichtskonstanten zusammengefaßt. Die Abdissoziation der alkoholischen Protonen des Tartrats im Doppelkomplex wurde durch Titration einer Vanadyltartratlösung mit KOH nachgewiesen. Dabei wurde festgestellt, daß pro Doppelkomplex 4 Protonen in zwei Schritten

so abdissoziieren, daß im ersten Schritt zwei und im zweiten Schritt wieder zwei Protonen abgespalten werden, da die Titrationskurve zwei Stufen enthält. Quantitativ stimmt die berechnete Stabilitätskonstante für die ersten beiden Protonen (K_4 und K_5) mit der durch Titration erhaltenen zufriedenstellend überein. (28) Für die beiden letzten Protonen ergibt sich aus der Titrationskurve eine Stabilitätskonstante von etwa 10^8 , weshalb diese beiden Schritte in dem Reaktionsschema nicht berücksichtigt wurden, weil sie praktisch keine Rolle spielen. Aus dem gleichen Grund wurde auch die Abspaltung der Protonen von dem einfachen Komplex VOT nicht berücksichtigt, da dessen Konzentration zu klein ist. Die Konstante K_2 für die Anlagerung von einem Proton an den Komplex VOT wurde zwischen den Konstanten K_{10} und K_{11} so angenommen, daß für die aus K_1 , K_2 und K_{10} berechenbare Stabilitätskonstante des Komplexes VOTH ein Wert erhalten wurde, der 1/5 bis 1/10 des Wertes von K_1 für VOT betrug. Denn ein solcher Wert ist für diesen Komplex zu erwarten, da die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante für VOT und VOTH nach dem obengesagten gleich ist und die Bildungsgeschwindigkeitskonstante für VOT wegen der um etwa den Faktor 5 - 10 größeren Assoziationskonstanten eines 2-2-Komplexes etwa 5-10 mal größer ist als die für den 2-1 Komplex VOTH. Nicht berücksichtigt wurden in diesem Schema die mögliche Existenz eines Biskomplexes VOT_2^{2-} sowie eines Komplexes (VOT), bei dem das Tartrat mehr als zweifach koordiniert ist. Denn aus den Stabilitätskonstanten für die Schritte 1 - 9 läßt sich schließen, daß die Stabilität solcher Komplexe zu klein ist, um eine Rolle zu spielen, was auch dadurch bekräftigt wird, daß keine diesen Komplexen zukommende Relaxationszeiten beobachtet wurden. Mit Hilfe der in Tab. 17 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten wurden wieder mit Hilfe eines Programmes die Einzelkonzentrationen der vorkommenden Spezies berechnet. Sie sind in Tab. 18 angegeben.

Die Auswertung erfolgt wieder mit Hilfe der nach Castellan (14) abgeleiteten Beziehung (1). Es wurde hier als Konzentration des Anions die Konzentration von HT^- eingesetzt, da, wie schon erwähnt, die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante für die

Tabelle 17

Gleichgewichtskonstanten für die Systeme Vanadyl-L-Weinsäure und Vanadyl-meso-Weinsäure

		L-Tartrat	meso-Tartrat
$K_1 = \frac{VOL}{VO^{2+} \cdot L^{2-}}$		$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$
$K_2 = \frac{VOLH^+}{H^+ \cdot VOL}$		$2,3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$
$K_3 = \frac{(VOL)_2}{(VOL)^2}$		$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
$K_4 = \frac{(VOL)_2^- \cdot H^+}{(VOL)_2}$		$2 \cdot 10^{-3}$	---
$K_5 = \frac{(VOL)_2^{2-} \cdot H^+}{(VOL)_2^-}$		$2 \cdot 10^{-3}$	---
$K_6 = \frac{(VOL)}{VOL}$		---	$2,5 \cdot 10^1$
$K_7 = \frac{(VOL)^- \cdot H^+}{(VOL)}$		---	$2 \cdot 10^{-3}$
$K_8 = \frac{VOOH^+ \cdot H^+}{VO^{2+}}$	(8)	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$K_9 = \frac{(VOOH)_2^{2+}}{(VOOH^+)^2}$	(8)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
$K_{10} = \frac{HL^-}{H^+ \cdot L^{2-}}$	(10)	$2,33 \cdot 10^4$	$6,57 \cdot 10^4$
$K_{11} = \frac{H_2L}{H^+ \cdot HL^-}$	(10)	$1,086 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$

Diese Konstanten gelten für eine Temperatur von 25°C und eine Ionenstärke von $\mu = 0$. $(VOL)_2^-$ bzw. $(VOL)_2^{2-}$ bedeuten den Doppelkomplex aus zwei VOL-Einheiten, bei dem ein bzw. zwei alkoholische Protonen abdissoziiert sind; (VOL) bedeutet den Komplex VOL, bei dem der Ligand mehr als zweifach koordiniert ist.

Tabelle 18

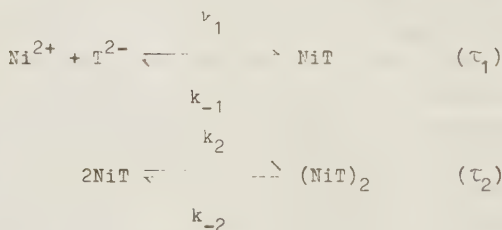
Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems VO-L-T für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_g^{2+}	T_g^{2-}	V^{2+}	T^{2-}	VT	$(VT)_2$	H^+	VTH^+	$(VT)_2^-$	$(VT)_2^{2-}$	$VOH^+(VOH)_2^{2+}$	HT ⁻	H_2T	
E-3	E-3	E-5	E-8	E-7	E-6	E-4	E-6	E-5	E-5	E-6	E-8	E-5	E-6
97	100	1080	5687	6075	18450	50,30	7034	1099	918,8	34,34	176,8	2967	10820
9,7	10	174,9	3085	1212	734,6	16,91	471,5	106,1	187,3	20,32	50,45	81,48	1225
0,97	1	20,48	1941	142,6	10,17	4.171	13,69	5,299	19,99	10,84	12,78	15,98	66,64
0,29	0,3	5,799	1466	34,90	0,609	1,666	1,337	0,768	10,18	7,954	6,646	5,155	8,877

V steht für VO, T für Tartrat, V_g und T_g bedeuten die jeweiligen Gesamtkonzentrationen, wobei im Fall von V_g dem bei der Titration gefundenen Unterschub von 3% Rechnung getragen wurde. $(VT)_2^-$ bzw. $(VT)_2^{2-}$ bedeuten den Doppelkomplex, bei dem ein bzw. zwei alkoholische Protonen abdissoziiert sind. Die Ionenstärken sind in der Reihenfolge abnehmender Konzentration: $5,455 \cdot 10^{-2}$, $9,364 \cdot 10^{-3}$, $1,38 \cdot 10^{-3}$, $4,68 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 20a

Geschwindigkeitskonstanten für Nickel-L-tartrat



k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}
$2,1 \cdot 10^5$	200	$2 \cdot 10^3$	9

Diese Konstanten gelten für eine Temperatur von $25^\circ C$ und eine Ionenstärke von $\mu = 0$. Die k-Werte mit dem positiven Index haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension $l/mol \cdot s$, die mit dem negativen Index als dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension s^{-1} . Der relative Fehler dieser k-Werte ist $\pm 5\%$.

beiden Spezies VOT und VOTH gleich sein muß. Es kann daher für die Bildung der beiden Komplexe nur eine Relaxationszeit gemessen werden. Da nun, wie aus Tab. 18 ersichtlich, die Konzentration von T^{2-} sehr klein ist, kann diese gegenüber von HT^- vernachlässigt werden. In Abb. 16 ist $1/\tau$ gegen den Ausdruck C aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung k_1 und deren Achsenabschnitt k_{-1} entnommen werden kann. Der Quotient k_1/k_{-1} ist in guter Übereinstimmung mit der aus K_1 , K_2 und K_{10} berechenbaren Gleichgewichtskonstanten für VOTH. ($K_1 \cdot K_2 / K_{10} = 500$, $k_1/k_{-1} = 1100$.)

Für $1/\tau_2$ läßt sich unter Berücksichtigung der Gleichgewichte 1, 2 und 3 folgender Ausdruck herleiten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_2} = & k_2 \cdot \frac{4VT \cdot ((K_1 \cdot (V + T) + 1) \cdot (K_3 \cdot (VT + H) + 1) - K_3 \cdot H)}{(K_1 \cdot (V + T) + 1) \cdot (K_3 \cdot (VT + H) + 1) - K_3 \cdot H} + \\ & + k_2 \cdot \frac{2VT \cdot (2K_3 \cdot H - 2K_3 \cdot H \cdot (K_1 \cdot (V + T) + 1))}{(K_1 \cdot (V + T) + 1) \cdot (K_3 \cdot (VT + H) + 1) - K_3 \cdot H} + \\ & + k_2 \cdot \frac{2VT \cdot (2K_3 \cdot H - 2(K_3 \cdot (VT + H) + 1))}{(K_1 \cdot (V + T) + 1) \cdot (K_3 \cdot (VT + H) + 1) - K_3 \cdot H} + k_{-2} = k_2 \cdot C' + k_{-2} \end{aligned}$$

Die Auftragung von $1/\tau_2$ gegen den Konzentrationsausdruck C' (Abb. 17) ergibt wieder eine Gerade, der in bekannter Weise die beiden Konstanten k_2 und k_{-2} entnommen werden können. Der Quotient k_2/k_{-2} stimmt wieder mit dem aus den pH-Werten der Lösungen berechneten Wert K_2 befriedigend überein.

Die Zuordnung der gemessenen Relaxationszeiten für das Vanadylmesotartrat kann im wesentlichen nach dem gleichen Schema erfolgen, danach gehört die Zeit τ_1 zur Bildung des Monokomplexes wegen des gleichen Achsenabschnittes mit Komplexen anderer L-Hydroxycarbonsäuren in der Auftragung von $1/\tau$ gegen C_{ges}. τ_3 kann wieder der Bildung des Doppelkomplexes $(VOmsT)_2$ zugeschrieben werden. Zwar ergaben Messungen an Nickelmesotartrat, daß bei diesem kein Doppelkomplex existiert (25), aber die allgemein größere Stabilität der Vanadylkomplexe macht die Existenz eines Doppelkomplexes $(VOmsT)_2$ doch wahrscheinlich. Immerhin zeigt die sehr kleine Amplitude sowie

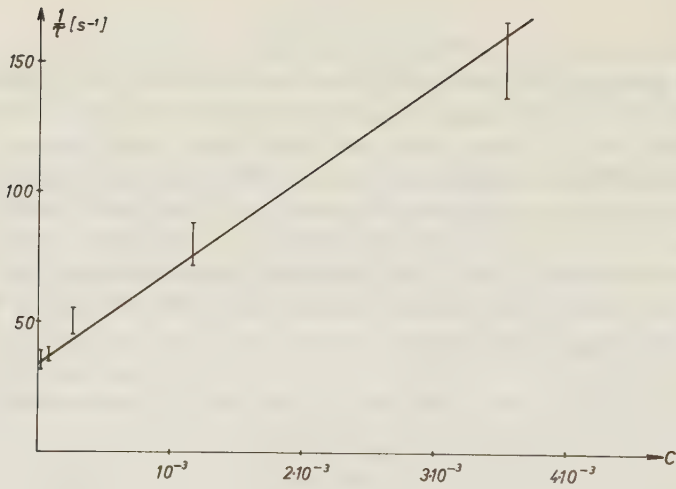


Abb. 16. Vanadyl-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(C)$

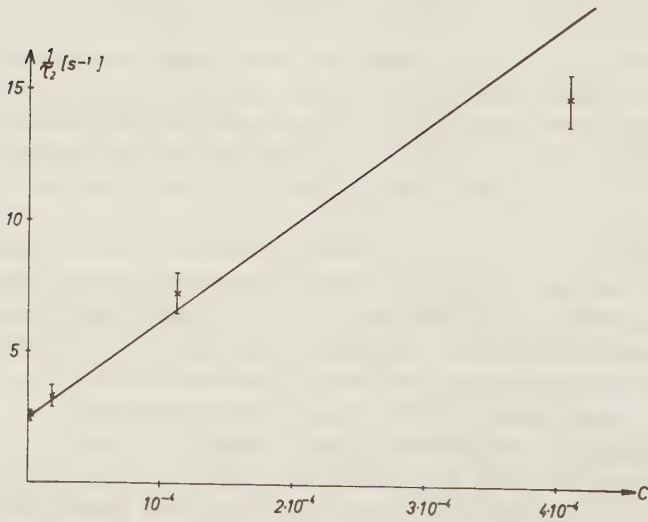


Abb. 17. Vanadyl-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(C')$

das Verschwinden dieses Effektes bei steigender Verdünnung, daß ein solcher Komplex nur eine sehr kleine Stabilität besitzt. Die Gründe sind, wie an Modellen gezeigt werden konnte, sterischer Natur. Für die Zuordnung der Zeit τ_2 im Reaktionsschema (d) muß berücksichtigt werden, daß die Konzentration keiner Spezies dieses Schemas, außer der von (VOT) groß genug ist, daß sie einem Relaxationseffekt mit einer gleich großen Amplitude wie τ_1 zugeschrieben werden kann. Da sie auch nicht zu der Bildung eines Chelatsechsrings aus einer Carboxylgruppe und der α -Hydroxylgruppe gehören kann - dieser Ring müßte instabiler als der Fünfring sein und damit eine größere Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante besitzen - muß sie zur Bildung eines Komplexes (VOL), bei dem Tartrat nicht 2-fach sondern 3-fach koordiniert ist, gehören. Die Existenz eines solchen Komplexes ist aus sterischen Gründen günstiger als die Bildung eines Doppelkomplexes. Hierzu paßt auch die Tatsache, daß diese Zeit bei Zugabe äquimolarer Mengen von Überchlorsäure verschwindet. Denn dabei wird die freie Carboxylgruppe des Komplexes VOT protoniert, damit wird eine Koordination dieser Gruppe am Vanadyl verhindert. Dies zeigt sich auch bei Betrachtung der Einzelkonzentrationen in Tab. 19. Auch hier sind die Gleichgewichtskonstanten für die Schritte 1 - 7 nicht bekannt. Es wurde für K_1 der gleiche Wert wie beim L-Tartrat angenommen. Ebenso wurden für die Abspaltung der alkoholischen Protonen des Mesotartrates die gleichen Dissoziationskonstanten wie die bei L-Tartrat berechneten verwendet. Ferner wurde nicht die Abspaltung von alkoholischen Protonen von den Spezies (VOmsT)₂ sowie VOmsT berücksichtigt, weil deren Konzentration zu klein ist, um eine Rolle zu spielen. Für die Konstante K_2 wurde wieder ein Wert zwischen K_{10} und K_{11} so angenommen, daß sich aus K_1 , K_2 und K_{10} eine Stabilitätskonstante für VOTH^+ so berechnen läßt, daß deren Wert 1/5 bis 1/10 des Wertes von K_1 für VOT ist. In der Tab. 17 sind die Gleichgewichtskonstanten für Vanadylmesotartrat aufgeführt. Nicht berücksichtigt wurde hierbei aus dem gleichen Grund wie beim VO-L-T die Existenz eines Komplexes

VOmsT_2^{2-} . Die Konstante K_6 für das mehrfach koordinierte Mesotartrat wurde so angegeben, daß die kinetischen Daten erfüllt wurden.

Tabelle 19

Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies des Systems VO-ms-T für verschiedene Gesamtkonzentrationen

V_g^{2+} E-3	T_g^{2-} E-3	V^{2+} E-5	T^{2-} E-8	VT E-7	$(VT)_2$ E-8	(VT) E-6	H^+ E-5	VTH^+ E-6	$(VT)^-$ E-5	$VOH^+(VOH)_2^{2+}$ E-6	E-8	HT^- E-5	H_2T E-6
97	100	1168	8639	9833	96690	24580	189,3	18620	3908	98,34	1455	474,6	9972
9,7	10	186,0	1853	831,1	690,7	2078	104,9	871,5	475,5	35,48	151,0	88,65	1294
0,97	1	18,81	639	45,35	2,056	113,4	38,29	17,37	63,53	10,99	12,95	13,97	83,27
0,29	0,3	4,395	408	7,464	0,056	18,66	17,62	1,316	22,05	5,743	3,436	4,270	12,07
0,1	0,1	1,001	259	1,176	0,001	2,941	7,470	0,088	8,068	3,140	1,010	1,211	1,474
97 ⁺	100 ⁺	3343	3400	6391	40850	15980	630,2	40280	875,7	73,73	938,8	472,1	28770
9,7 ⁺	10 ⁺	422,0	998	745,7	556,1	1864	254,3	1896	190,0	30,72	122,3	99,22	3251
0,97 ⁺	1 ⁺	38,71	438	57,10	3,261	142,8	77,04	43,99	40,91	10,93	13,18	18,19	212,0
0,29 ⁺	0,3 ⁺	9,148	304	11,05	0,122	27,63	34,44	3,805	16,99	6,022	3,840	6,127	33,28
0,1 ⁺	0,1 ⁺	2,157	208	1,959	0,004	4,897	14,54	0,285	6,959	3,438	1,223	1,859	4,369

V steht für VO, T für meso-Tartrat, V_g und T_g bedeuten die jeweiligen Gesamtkonzentrationen, wobei im Fall von V_g dem bei der Titration gefundenen Unterschuß von 3% Rechnung getragen wurde. Bei den mit ⁺ bezeichneten Lösungen wurde HClO_4 im Verhältnis VO-ms-T: HClO_4 = 1:1 zugesetzt. (VT) bedeutet, daß in dem Komplex Vanadylmesotartrat das meso-Tartrat vierfach koordiniert ist; bei $(VT)^-$ ist von diesem Komplex ein alkoholisches Proton abgespalten. Die Ionenstärken sind in der Reihenfolge abnehmender Konzentration: $5,59 \cdot 10^{-2}$, $7,58 \cdot 10^{-3}$, $9,85 \cdot 10^{-4}$, $3,20 \cdot 10^{-4}$, $1,11 \cdot 10^{-4}$, $1,47 \cdot 10^{-1}$ +, $1,72 \cdot 10^{-2}$ +, $2,00 \cdot 10^{-3}$ +, $6,34 \cdot 10^{-4}$ +, $2,17 \cdot 10^{-4}$ +.

Anmerkung: In allen Tabellen, in denen Gleichgewichtskonzentrationen angegeben sind, steht E für Exponent, d.h. E-3 bedeutet z.B., daß die in dieser Spalte angegebenen Konzentrationswerte mit 10^{-3} zu multiplizieren sind.

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtskonstanten wurden nun wieder die Einzelkonzentrationen der vorkommenden Spezies mittels eines Programmes berechnet. Sie sind in Tab. 19 angegeben. Daraus ergibt sich ein guter Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Mechanismen. Denn mit den analogen Konstanten wie die beim VO-L-T berechneten wurde der bei den Lösungen von Vanadylmesotartrat gemessene pH-Wert richtig erhalten.

Die quantitative Auswertung von τ_1 erfolgt wieder nach der Beziehung (1). Da τ_1 und τ_2 nur um den Faktor 4 getrennt sind, was eine genaue Auswertung gerade von τ_1 sehr erschwert (s. Kap. 4), wurden hierfür die Messungen bei Zusatz äquimolarer Mengen von Überchlorsäure herangezogen. Hierbei trat nur noch eine gut auswertbare Relaxationszeit τ_1 auf. Als Konzentration des Anions wurde aus dem gleichen Grund wie beim VO-L-T die Konzentration von HT^- verwendet. In Abb. 18 ist $1/\tau_1$ gegen den Ausdruck C aufgetragen. Es ergibt sich wieder eine Gerade mit der Steigung k_1 und dem Achsenabschnitt k_{-1} . Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist wieder in guter Übereinstimmung mit dem aus K_1 , K_2 und K_{10} berechenbaren Wert für VOTH. Ferner ist die gute Übereinstimmung der beiden Bildungsgeschwindigkeitskonstanten k_1 für VO-L-T und VO-msT bemerkenswert, die bei Gültigkeit des Eigen-Mechanismus für 2-1-Komplexe auch zu erwarten ist. ($K_1 \cdot K_2 / K_{10} = 750$, $k_1 / k_{-1} = 1200$),

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_2} &= k_2 \cdot \frac{(K_1' \cdot (V + \text{HT}) + 1) \cdot (K_{11} \cdot (\text{HT} + \text{H}) + 1) - K_1' \cdot V \cdot K_{11} \cdot \text{H}}{(K_1 \cdot (V + \text{HT}) + 1) \cdot (K_{11} \cdot (\text{HT} + \text{H}) + 1) - K_1 \cdot V \cdot K_{11} \cdot \text{H}} - \\ &- k_2 \cdot \frac{K_{11} \cdot (\text{HT} + \text{H}) + 1}{(K_1 \cdot (V + \text{HT}) + 1) \cdot (K_{11} \cdot (\text{HT} + \text{H}) + 1) - K_1 \cdot V \cdot K_{11} \cdot \text{H}} + k_{-2} = \\ &= k_2 \cdot C' + k_{-2} \quad K_1' = K_1 \cdot K_2 / K_{10} \end{aligned}$$

Die Auftragung von $1/\tau_2$ gegen den Konzentrationsausdruck C' (Abb. 19) liefert eine Gerade mit der Steigung k_2 und dem Achsenabschnitt k_{-2} . Auf eine quantitative Auswertung von τ_3 wurde verzichtet, da dieser Effekt nur eine sehr kleine Amplitude hatte und außerdem nur im hohen Konzentrationsbereich auftrat, was eine Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit unmöglich machte.

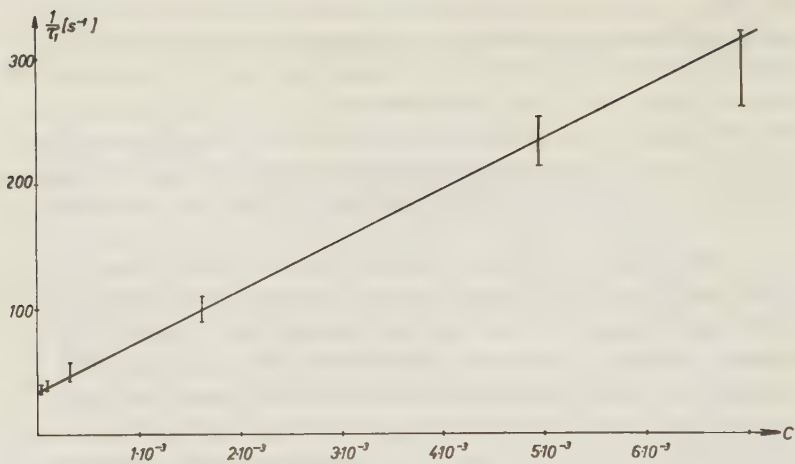


Abb.18. Vanadyl-meso-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_1 = f(C)$

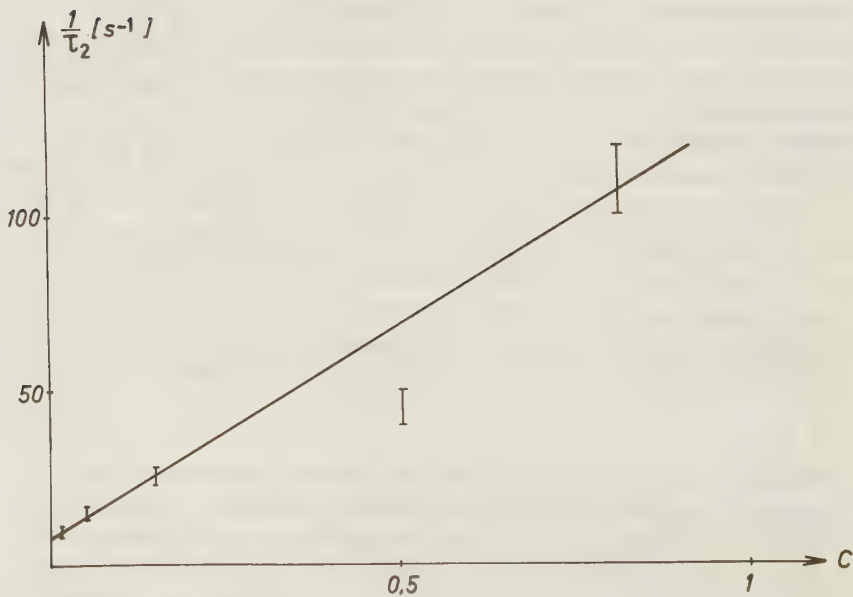


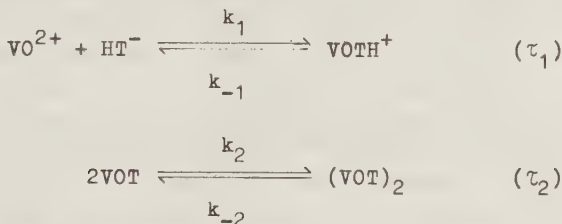
Abb.19. Vanadyl-meso-Weinsäure. Auftragung $1/\tau_2 = f(C')$

Die Messungen bei 14°C und 36°C wurden in gleicher Weise wie für 25°C beschrieben ausgewertet. Aus den erwähnten Gründen wurden hierfür die gleichen Gleichgewichtskonstanten wie für 25°C verwendet, zumal auch hier der dabei gemachte Fehler kleiner als 10% war. Aus der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurden soweit diese zu ermitteln war, nach der Formel

$$k_n = \frac{kT}{h} : e^{-\frac{\Delta H^+}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^+}{RT}}$$

die zugehörigen Werte der Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ berechnet. In den Tab. 20 und 21 sind alle erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsparameter für Vanadyl-L-Tartrat und Vanadylmesotartrat zusammengefaßt.

Tabelle 20
Geschwindigkeitskonstanten für Vanadyl-L-tartrat

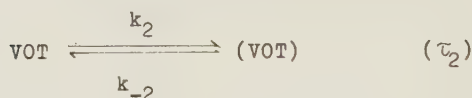


k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	ΔH^+ (kcal)	ΔS^+ (cl)
k_1	$1 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^5$	19	+26
k_{-1}	12,5	34	105	16,5	+3,8
k_2	$1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	17,5	+21
k_{-2}	0,95	2,5	9	17	+0,4

Die k-Werte mit dem positiven Index haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension l/mol·s, die mit dem negativen Index als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension s⁻¹. Für den relativen Fehler der k-Werte sowie der Aktivierungsgrößen gilt analog das bei Kapitel 10 Gesagte.

Tabelle 21

Geschwindigkeitskonstanten für Vanadylmesotartrat



k-Werte	t=14°C	t=25°C	t=36°C	ΔH^+ (kcal)	ΔS^+ (cl)
k_1	$1,3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^5$	18,1	+23
k_{-1}	12,5	34	105	16,5	+3,8
k_2	35	120	375	18,5	+13
k_{-2}	3,7	7,5	20	13	-10

Die k_1 -Werte haben als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten die Dimension $1/\text{mol} \cdot \text{s}$, die k -Werte mit dem negativen Index sowie die k_2 -Werte haben als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten bzw. als Bildungsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung die Dimension s^{-1} . Für die relativen Fehler der k -Werte sowie der Aktivierungsgrößen gilt analog das bei Kapitel 10 Gesagte.

9. Diskussion.

Die gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Monokomplexe des Vanadylmalonat und Vanadyloxalat sind von der gleichen Größenordnung. Sie entsprechen etwa dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch am Vanadylkation und der nach der Fuoss-Theorie berechenbaren Assoziationskonstanten K_0 , wenn man für k_0 den aus Kernresonanzmessungen bestimmten Wert (4) benutzt und bei der Berechnung von K_0 für einen 2-2-Komplex berücksichtigt, daß diese sicher größer sein muß als der nach der Fuoss-Theorie berechnete Wert. Denn das Vanadylkation besitzt ein Dipolmoment im Gegensatz zu den Ionen der meisten anderen zweiwertigen Übergangsmetalle, da es aus einem vierfach positiv geladenen Metallatom und einem räumlich davon getrennten zweifach negativen Sauerstoffatom aufgebaut ist. Deshalb darf in die Fuoss-Gleichung als Ladung des Kations sicher nicht der Wert 2 eingesetzt werden, sondern es muß ein größerer empirischer Wert verwendet werden. Ferner sind auch, wie es sich aus der verzerrt oktaedrischen Geometrie des Vanadyls ergibt - das Vanadyl ist ja von seinen Solvatmolekülen in Lösung so umgeben, daß sich mit dem besonders fest gebundenen Sauerstoffatom und dem sehr schwach gebundenen Solvat in axialer Position ein verzerrtes Oktaeder ergibt - die Liganden in äquatorialer Stellung sehr fest gebunden, das zeigt sich in der größeren Stabilität der VO-Komplexe im Vergleich zu anderen analogen Übergangsmetallen, das heißt, sie sind näher am Zentralatom, so daß in die Fuoss-Gleichung auch ein kleinerer Abstandsparameter eingesetzt werden muß. Beide Forderungen ergeben einen größeren Wert von K_0 als üblicherweise für einen 2-2-Komplex berechenbar ist. Auf diese Tatsache soll später noch einmal eingegangen werden.

Leider waren bei Malonat und Oxalat die Relaxationszeiten der Monokomplexe so lang und wegen der großen Stabilität dieser Komplexe ihre Amplituden so klein, daß die Konzentrationsabhängigkeit nicht gemessen werden konnte, da diese Effekte nur bei großer Verdünnung auftraten. Daher konnten die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten nur in ihrer Größenordnung bestimmt werden, was eine genauere Diskussion und Betrachtungen über Isomere unmöglich macht.

Mit den gleichen Ungenauigkeiten behaftet sind auch die Werte der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten für die Komplexe VOMal und VOOx. Trotzdem erkennt man schon aus ihrer Größenordnung die zu erwartende und beim Ni^{2+} auch gefundene Abstufung $k_{-10x} < k_{-1\text{Mal}} < k_{-1\text{T}}$. Dies zeigt wieder, daß die Stabilität eines Komplexes im wesentlichen nicht von der Geschwindigkeit seiner Bildung, sondern von der Geschwindigkeit seiner Dissoziation abhängt. Die Unterschiede in der Stabilität sind zu erwarten, da einmal die Oxalate als Fünfringe stabiler sind als die Malonatsechsringe, zum anderen bilden D-Carbonsäuren, die mit zwei negativ geladenen Carboxylgruppen koordinieren, stärkere Chelatkomplexe als α -Hydroxycarbonsäuren, die immer mit einer Carboxylgruppe und einer neutralen dazu β -ständigen Hydroxylgruppe koordinieren. Selbstverständlich sind diese Komplexe als Chelate wieder stabiler als die Komplexe einfacher Carbonsäuren. Was über die Stabilitätsunterschiede zwischen Dicarbonsäuren und α -Hydroxycarbonsäuren gesagt wurde, gilt selbstverständlich nur so lange, als letztere aufgrund ihrer Anzahl der C-Bausteine in der Lage sind, Chelatringer zu bilden. Aus der organischen Chemie ist bekannt (24), daß ringförmige Verbindungen nur bis zu sechsgliedrigen Ringen mit einer großen Wahrscheinlichkeit gebildet werden, weil bei größeren Ringen die beiden zu verknüpfenden Enden zu weit voneinander entfernt sind und sich daher seltener als beim Sechsring treffen. Das gleiche gilt auch für die Chelatbildung von Dicarbonsäuren. So bilden Dicarbonsäuren mit einer größeren Kettenlänge als Malonsäure keine Chelate mehr aus, weil dabei die Ausbildung von Ringen mit mehr als 6 Gliedern erforderlich wäre; Komplexe solcher Säuren mit Vanadyl sind natürlich wesentlich schwächer als Vanadylkomplexe mit α -Hydroxycarbonsäuren. Das läßt sich durch folgenden Versuch leicht beweisen: Während die untersuchten Vanadylsalzlösungen alle die blaue Farbe und das Spektrum des Vanadylkations zeigen, haben Lösungen von Vanadylglutarat eine graugrüne Farbe. Es bildet sich nämlich kein stabiler Komplex zwischen Vanadyl und Glutarat, das basische Glutaratanion fängt die in der Lösung befindlichen Protonen unter Ausbildung von undissoziierter Glutarsäure bzw. Hydrogen-

glutarat; damit verschiebt sich das Hydrolysegleichgewicht des Vanadyls ganz auf die Seite der Hydrolyseprodukte. In den Lösungen sind damit nur noch Glutarsäure und die kondensierte Isopolybase des vierwertigen Vanadins; schließlich fällt beim längeren Stehen oder beim Verdünnen rotbraunes polymeres Vanadylhydroxyd aus.

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Mono- und Biskomplexe von VOMal und VOOx sind ebenfalls von gleicher Größenordnung. Dies beruht auf gegenläufiger Änderung von K_0 , und k_0 im Produkt $k_0 \cdot K_0$.

Der Wasseraustausch am VOL wird durch die bereits am Kation sitzenden Carboxylgruppen etwa um den Faktor 10 beschleunigt, gleichzeitig ist die Assoziationskonstante beim Biskomplex wesentlich kleiner als beim Monokomplex, da es sich einmal um die Assoziation zweier zweifach entgegengesetzt geladener Teilchen handelt, im anderen Fall aber um die Assoziation eines neutralen Moleküls mit einem zweifach negativen Ion. Auch hier wird für diesen Fall eine größere Assoziationskonstante als die nach der Fuoss-Theorie berechnete. Sie ist wegen der größeren effektiven Ladung und des kleineren Abstandsparameters zwischen 1 und 10 anzunehmen. Hierauf wird noch einmal gesondert eingegangen.

Da $k_{2\text{Ox}} > k_{2\text{Mal}}$ gefunden wurde, muß zumindest beim Malonat der Ringschluß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Chelatbildung sein. Wäre nämlich die Ausbildung der ersten Bindung geschwindigkeitsbestimmend, so müßte umgekehrt $k_{2\text{Mal}}$ größer als $k_{2\text{Ox}}$ sein, da Malonat als stärker basischer Ligand den Wasseraustausch stärker beschleunigt als Oxalat. Die umgekehrte Reihenfolge zeigt, daß wie üblich, der Fünfring schneller gebildet wird als der Sechsring.

Ebenso ergibt sich die Beschleunigung des Wasseraustausches durch den hohen Wert der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten von $(\text{VOOH})_2\text{Mal}$. Es ist bekannt, daß OH^- den Wasseraustausch um den Faktor von etwa 500 beschleunigt. (4) So zeigt auch

k_{-1}^+ die beschleunigende Wirkung von OH^- .

Ein Vergleich der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten für die Biskomplexe von Vanadyloxalat, Vanadyl-Malonat ergibt wieder die Abstufung wie bei den Monokomplexen k_{-20x} ($k_{-2\text{Mal}}$, was aus den bei den Monokomplexen bereits erwähnten Gründen auch zu erwarten ist. Aus den vorherigen Überlegungen läßt sich schließen, daß zumindest beim Malonat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ringöffnung sein muß.

An dieser Stelle sei kurz erwähnt, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten für die Monokomplexe selbstverständlich kleiner sind als die der entsprechenden Biskomplexe. Dies bestätigt die von vielen Autoren geschriebene Tatsache, daß ein zweiter Ligand durch einen bereits am Kation sitzenden Liganden labilisiert wird, seine Abspaltung erfolgt also immer schneller und seine Stabilität ist also immer geringer als die des ersten Liganden, vorausgesetzt, daß beim Eintritt des zweiten Liganden die Struktur um das Zentralatom erhalten bleibt (26).

Beim Eintritt eines zweiten Chelatbildners in ein Molekül VOL können entweder beide Zähne in äquatorialer Stellung oder ein Zahn in äquatorialer und einer in axialer Stellung koordiniert sein. Da dies schon beim Monokomplex der Fall sein kann, wären je zwei isomere Mono- und Biskomplexe zu erwarten. Aus früheren Untersuchungen weiß man aber, daß die axiale Position viel instabiler ist als die äquatoriale (4), wie es sich auch aus der verzerrt oktaedrischen Geometrie des Vanadylkations ergibt. Die im System Vanadyloxalat gefundenen zwei Relaxationszeiten müssen aber, wie oben bereits bewiesen wurde, beide den Biskomplexen zukommen.

Ebenfalls interessant ist die Betrachtung der Monokomplexe des Vanadyls mit den α -Hydroxycarbonsäuren. Da diese Liganden immer so koordinieren, daß eine Carboxyl- und die dazu α -ständige Hydroxylgruppe an das Metallatom gebunden werden, ist zu

erwarten, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten für alle diese Säuren die gleichen sind, soweit keine sterischen Effekte eine Rolle spielen, was auch gefunden wurde. Aus der Tatsache, daß die Stabilität eines Komplexes nur durch die Geschwindigkeit seiner Dissoziation bestimmt ist, folgt dann weiter, daß auch die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten gleich sein müssen, solange es sich um Komplexe des gleichen Typs handelt, z.B. um 2-1-Komplexe. Ein Vergleich der jeweiligen Konstanten zeigt, daß dies auch der Fall ist, was zugleich beweist, daß, wie schon beschrieben, tatsächlich die Bildung der Komplexe mit dem protonierten Anion beobachtet wurde. Denn die Konstanten stimmen mit denjenigen für den Vanadylglykolatkomplex überein, was eben beweist, daß immer 2-1-Komplexe gemessen wurden. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten müssen nach dem oben gesagten von dem an der α -Hydroxycarbonsäure hängenden Rest unabhängig sein, das bedeutet, sie müssen für die Komplexe VOL und VOLH⁺ gleich sein. Somit kann für diese Komplexe nur eine Relaxationszeit gemessen werden, die dann wegen der nur sehr geringen Konzentration des freien Anions tatsächlich der Bildung von VOLH⁺ zugeschrieben werden muß.

Eine Betrachtung des Wertes dieser Bildungsgeschwindigkeitskonstanten zeigt wieder, daß die Assoziationskonstante einen größeren Wert haben muß als der nach der Fuoss-Theorie erwartete, wenn man die schon bekannte Geschwindigkeitskonstante für den Wasseraustausch am VO²⁺ zugrundelegt. In diesem Zusammenhang muß die erst kürzlich erschienene Arbeit von Tomiyasu, Dreyer und Gordon (27) erwähnt werden. Sie berichtet über Untersuchungen dieser Autoren über die Komplexbildung des Vanadyls mit protoniertem Glycin. Diese Arbeit stützt die hier erwähnten Untersuchungen nicht nur dadurch, daß für dieses System ein ganz analoger Reaktionsmechanismus gefunden wurde, auch die für 25°C angegebene Bildungsgeschwindigkeitskonstante paßt genau zu den hier angegebenen Werten, wenn man in Betracht zieht, daß es sich hierbei um einen 2-O-Komplex handelt. Ferner zeigt ebenso die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante den bei der Stabilitätsabstu-

fung - chelatbildende Carbonsäuren zeigen den kleinsten Wert, α -Hydroxycarbonsäuren dissoziieren schneller, und am schnellsten dissoziieren einzähnig gebundene Carbonsäuren - zu erwartenden Wert, der überdies auch mit dem von G. Mages gefundenen Wert für gleichfalls einzähnig koordinierende Chloressigsäurekomplexe des Vanadyls quantitativ übereinstimmt. Das interessanteste Ergebnis dieser Arbeit ist aber, daß auch bei diesem Komplex für die Bildung eine größere Assoziationskonstante gefunden wurde als der nach Fuoss berechnete Wert. Da auch diese Autoren keine Abweichung von einem SN 1-Mechanismus feststellen konnten, die bei einem so hohen Wert der Assoziationskonstanten erforderlich wäre, geben sie für diesen hohen Wert folgende Erklärung: Der eintretende Ligand Glycin besetzt vor seinem Eintreten bereits die sehr labile axiale Position des Vanadyls, so einen schwachen Komplex bildend, der durch Gleichgewichtsmessungen natürlich nicht gefunden werden kann. In dieser Position ist er aber in der Lage, den Wasseraustausch am VO^{2+} soweit zu labilisieren, daß der relativ große Wert der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten zustande kommt. Dieser wäre dann nicht eine Folge einer erhöhten Assoziationskonstanten, sondern eines beschleunigten Wasseraustausches; die erhöhte Assoziationskonstante wird nur gefunden, wenn man in das Produkt $k_o \cdot K_o$ den Wert von Wüthrich und Connick für k_o einsetzt. (4) Die Tatsache, daß auch hier Koordinierung in axialer Position angenommen wurde, stützt natürlich die hier gefundene Existenz eines Komplexes mit einem axial koordinierten Liganden, denn selbstverständlich wird ein solcher Komplex durch Chelatbildung stabilisiert. Es muß aber noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die erhöhte Assoziationskonstante auch dadurch erklärt werden kann, daß in die Fuoss-Gleichung für die Ladung des Vanadyls ein größerer Wert als zwei und auch ein kleinerer Abstandsparameter eingesetzt werden müssen.

Die Tatsache, daß das Vanadylkation eine höhere effektive Ladung als zwei infolge seiner verzerrt oktaedrischen Geometrie besitzt, läßt sich an seiner acidifizierenden Wirkung auf

alkoholische Protonen zeigen. Die alkoholischen Protonen der Weinsäure sind bekanntlich so fest gebunden, daß sie durch KOH nicht titriert werden können. Koordiniert man nun Weinsäure an einem zweiwertigen Metall, z.B. Nickel, so lassen sie sich mit KOH titrieren, ihre Stabilitätskonstanten liegen bei etwa 10^8 bis 10^{11} (28). Wesentlich saurer werden sie aber beispielsweise durch Koordinierung an dreiwertigem Aluminium oder an Vanadyl. Im letzten Fall liegt die Stabilitätskonstante für das erste Proton bzw. für die ersten beiden Protonen des Doppelkomplexes $(VOT)_2$, die von den beiden Tartratresten abdissoziiert werden, etwa zwischen 10^2 und 10^3 , für das letzte Proton bzw. die letzten beiden Protonen des Doppelkomplexes zwischen 10^7 und 10^8 . Das erklärt auch den besonders niedrigen pH-Wert von Vanadyltartratlösungen. Auch bei den Lösungen der Vanadylsalze mit anderen α -Hydroxycarbonsäuren wurde, wie schon erwähnt, bei Verwendung dieser Stabilitätskonstanten für die Abdissoziation der alkoholischen Protonen der gemessene pH-Wert bei der Berechnung richtig erhalten.

Aus den Messungen am System Vanadyltartrat geht hervor, daß der Mechanismus der Komplexbildung eines Metalls mit Tartrat, wie er beispielsweise an Nickel und Kupfer gefunden wurde, auch beim Vanadyl mit seiner verzerrt oktaedrischen Geometrie gültig ist. Tapscott und Berford (29) haben gezeigt, daß der Doppelkomplex aus zwei VOT-Einheiten im alkalischen Bereich folgende Struktur besitzt: Alle vier am Vanadyl koordinierten Gruppen liegen in einer leicht verzerrten Ebene, das V-Atom mit dem gebundenen Sauerstoff liegt darüber, so eine Pyramide bildend, und beide Pyramiden sind so miteinander verknüpft, daß die Grundflächen einander gegenüberstehen. Dabei sind alle vier Gruppen in äquatorialer Stellung angeordnet. Diese Untersuchungen wurden jedoch in alkalischer Lösung ausgeführt, in denen die Protonen der alkoholischen OH-Gruppen abdissoziiert sind, was sich durch die oben bereits erwähnte pH-Titration leicht beweisen läßt. Obwohl die im alkalischen Bereich gefundene Struktur auch im sauren Bereich möglich ist, läßt sich aus dem Verhalten der Vanadyltartrate, das sehr ähnlich dem der Nickeltartrate (21) ist, schließen, daß die Struktur der

Doppelkomplexe aus zwei VOT-Einheiten im sauren Bereich, d.h. wenn die alkoholischen Protonen nicht abdissoziiert sind, gleich der der entsprechenden Nickeltartrate ist. (23) Somit liegt auch hier ein Vanadylkation vor, in dem die axiale Position besetzt ist. Die Chelatbildung stabilisiert hierbei wieder den Komplex.

Daß die $(VOT)_2$ -Komplexe im alkalischen Bereich eine andere Struktur haben als im sauren Bereich, ergibt sich ganz deutlich daraus, daß eine stöchiometrische Vanadyltartratlösung, die stark sauer ist, die blaue Farbe und das Absorptionsspektrum des normalen Vanadylkations zeigt; diese blaue Farbe schlägt bei Zugabe einer äquivalenten Menge an Lauge nach rotviolett um, wobei die Lösung das von Tapscott und Belford (29) beschriebene Spektrum zeigt. Aus der Arbeit dieser beiden Autoren geht ferner hervor, daß in alkalischen Lösungen die Doppelkomplexe aus je einem VO-L-T- und einem VO-D-T-Molekül stabiler sind als die Doppelkomplexe aus entweder zwei VO-D-T oder zwei VO-L-T-Einheiten, während unsere Versuche zeigen, daß in sauren Lösungen der gemischte Doppelkomplex nicht existiert. Das geht außer aus den gemessenen Relaxationszeiten auch aus der Tatsache hervor, daß Lösungen von racemischen Vanadyltartrat einen höheren pH-Wert besitzen als gleich konzentrierte Lösung von VO-L-T oder VO-D-T. Denn wie bereits erwähnt, werden die alkoholischen Protonen um so saurer, je stärker sie koordiniert sind, somit zeigt der höhere pH-Wert die schwächere Koordination in racemischen Vanadyltartratlösungen. Der Reaktionsmechanismus für die Vanadyltartrate wird durch die bereits erwähnte Beobachtung gestützt, daß in Lösungen von VO-L-Malat, VO-D-Malat und VO-DL-Malat, in denen in Analogie zu den entsprechenden Nickelsalzen keine Doppelkomplexe gebildet werden, auch keine stereospezifischen Effekte gefunden wurden. Vielmehr gleichen sich diese Lösungen in jeder Hinsicht, ausgenommen in ihrer optischen Aktivität natürlich. Da der gefundene Reaktionsmechanismus in gleicher Weise für Ni- und VO-Tartrate gilt, liegt es nahe, ihn auch für die Komplexbildung anderer Metallkationen mit Tartrat anzunehmen.

Bei Vanadylmesotartrat wurde ein entsprechender Doppelkomplex in Analogie zu Nickelmesartrat bei kleiner Konzentration nicht gefunden. Statt dessen wurde aber gefunden, daß das Mesotartrat in der Lage ist, dreizählig am Vanadylkation zu koordinieren. Für diese Verbindung sind zwei Strukturen denkbar: Einmal können alle drei Zähne d.h. beide Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe, in äquatorialer Stellung koordiniert sein. Die koordinierten Gruppen und ein Wassermolekül, das die vierte Koordinationsstelle besetzt, liegen dann in einer Ebene, das Vanadyl sitzt über dieser Ebene; somit hat der Komplex die Gestalt einer Pyramide. Bei der zweiten möglichen Struktur sitzen eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe, sowie zwei koordinierte Wassermoleküle in einer Ebene, die dritte Carboxylgruppe besetzt dann die axiale Position. In beiden Fällen erfolgte die Komplexbildung so, daß zunächst eine Carboxyl- und die $\mathcal{L}$ -ständige Hydroxylgruppe in äquatorialer Position koordinieren und so einen fünfgliedrigen Chelatring bilden wie die anderen $\mathcal{L}$ -Hydroxycarbonsäuren; zu diesem Schritt gehört τ_1 . Dann erfolgt Koordinierung der zweiten Carboxylgruppe in der entsprechenden Position, wobei ein Sechsering entsteht. Obwohl die zweite Struktur spannungsfrei ist, ist doch die erste Struktur aus kinetischen Gründen wahrscheinlicher, weil die Koordinierung in axialer Position wegen des sehr schnellen Wasseraustausches in dieser Stellung mit einer viel größeren Geschwindigkeitskonstante als k_2 erfolgen müßte.

Die Gründe warum sich die verschiedenen Komplexe der optisch isomeren Weinsäuren so völlig andersartig verhalten, dürften die gleichen sein, wie in der bereits zitierten Arbeit von Hoffmann und Ulbricht für Nickeltartrate beschrieben wurde. Bei der Bildung dieser Komplexe wird nämlich aus energetischen Gründen immer versucht, nur spannungsfreie Ringe, d.h. alle Bindungswinkel und Bindungslängen müssen eingehalten werden, zu bilden, bei denen die stark abstoßenden Carboxylgruppen in trans-Stellung koordiniert sind. Wie nun in der zitierten (23) Arbeit anhand von Atommodellen gezeigt wurde, ist dieses bei bestimmten Komplexen nur bei ganz bestimmten Konfigurationen der Tartratanionen möglich, was ganz zwanglos das verschiedenartige Verhalten der optisch isomeren Tartrate erklärt. Die analoge Erklärung dürfte auch für die Vanadyltartrate zutreffend sein.

Abschließend sollen noch kurz die gefundenen Aktivierungsparameter diskutiert werden. Dabei sei auf das Kapitel Fehlerbetrachtung hingewiesen, in dem auf die Unsicherheiten, die bei der Bestimmung der Aktivierungsgrößen auftreten, eingegangen wird. Außerdem zeigen neuere Arbeiten (30), daß bei Betrachtungen der Aktivierungsentropiewerte nicht von dem einfachen elektrostatischen Modell ausgegangen werden kann, das für die Bildung von Ionen wegen der dabei entstehenden Ordnung eine negative, für das Verschwinden von Ionen wegen der dabei verschwindenden Ordnung eine positive Aktivierungsentropie fordert. Denn es wurden für den Solvataustausch, wobei weder Ionen verschwinden noch entstehen, Aktivierungsentropieen zwischen +30 und -30 cal gemessen. Deshalb sei nur beispielsweise darauf hingewiesen, daß die Konstanten bei den anderen untersuchten Temperaturen und damit auch die Aktivierungsparameter sowohl für die Bildung als auch für den Zerfall der Komplexe des Vanadyls mit den α -Hydroxycarbonsäuren in allen Fällen die gleichen Werte gefunden wurden, was nach dem obengesagten auch zu erwarten war. Ferner ist der Wert der Aktivierungsenergien der Dissoziation für die beiden isomeren Oxalat-Komplexe deutlich verschieden, und zwar erfolgt die Abspaltung aus der axialen Position mit einer wesentlich geringeren Aktivierungsenergie als aus der äquatorialen, was wegen der geringeren Stabilität der axialen Position auch selbstverständlich ist. Die Aktivierungsgrößen für die Bildung dieser beiden Komplexe sind dagegen gleich, da sie im wesentlichen durch die Aktivierungsgrößen des Wasseraustausches am Vanadyl bestimmt sind. Allgemein kann gesagt werden, daß die Aktivierungsgrößen analoger Komplexe ähnlich sind, was, wie eben erwähnt, bei einem S_N1 -Mechanismus auch zu erwarten ist. Auf eine weitergehende Diskussion der Aktivierungsgrößen wird verzichtet, da einmal deren Ungenauigkeit ziemlich groß ist, zum anderen für die Aufstellung einer allgemeinen Theorie nicht genügend viel Vergleichsmaterial vorliegt - es können ja nur ähnliche Komplexe z.B. nur Monokomplexe unmittelbar miteinander verglichen werden - und außerdem die gemessenen Aktivierungsgrößen noch dadurch verändert werden, daß in die Aktivierungsenergien noch die Reaktionsenthalpieen der vorgelagerten schnellen Gleichgewichte additiv eingehen, was dann auch die Aktivierungsentropien stark beeinflusst.

10. Fehlerbetrachtung.

In diesem Kapitel sollen nicht die Fehler besprochen werden die durch eine falsche Zuordnung der Relaxationszeiten entstehen, da dies schon in den vorigen Kapiteln diskutiert worden ist. Vielmehr soll die Richtigkeit der Zuordnung als gegeben betrachtet werden und auf die systematischen und relativen Fehler hingewiesen werden, die sich bei den Messungen und Auswertungen ergeben können.

Ein Fehler bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten entsteht z.B. bei der Aufstellung der Relaxationsgleichung. Da, wie bereits erwähnt, in diese Gleichung alle schnelleren Vergleichsgewichte und auch gleich schnelle Parallelreaktionen und auch schnelle nachgelagerte Gleichgewichte eingehen, entsteht somit bei Vernachlässigung einzelner dieser Schritte ein bestimmter Fehler in der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten. Diese Vernachlässigung ist aber meistens bei so komplizierten Reaktionsmechanismen nötig, um einen halbwegs überschaubaren Ausdruck zu erhalten. Im vorliegenden Falle erwies sie sich als sehr günstig, weil dann fast alle Systeme mit dem selben Ausdruck ausgewertet werden konnten. Immerhin sieht man aus den Werten für die Gleichgewichtskonstanten der infrage kommenden Gleichgewichte sowie an den Konzentrationen der beteiligten Spezies, ob diese Vernachlässigung zu einem großen Fehler führt; sind diese nämlich klein, so führt die Nichtberücksichtigung dieser Gleichgewichte nur zu einem unbedeutenden Fehler. Dies wurde in der vorliegenden Auswertung berücksichtigt und über dies durch systematische Berechnungen von Relaxationsgleichungen unter Einbeziehung immer eines der vernachlässigten Gleichgewichte sichergestellt, daß die Vereinfachungen in keinem Falle bei den erhaltenen Konstanten zu einem größeren Fehler als 25% führten; meist war der Fehler sogar kleiner als 5 %. Da sich weiterhin die Fehler durch die Vereinfachungen auch kompensieren, kann man ohne weiteres aussagen, daß der so entstandene Fehler 25 % nicht übersteigt.

Noch geringer ist der Fehler, wenn man in dem Relaxationsaus-

druck das schnelle Außengleichgewicht nicht berücksichtigt. Wie schon in Kap. 6 gesagt, ist diese Nichtberücksichtigung dann gerechtfertigt, wenn die Stabilitätskonstante für den Komplex wesentlich größer ist als die Assoziationskonstante. Da dies bei den hier untersuchten Vanadylkomplexen gegeben ist, führt diese Vereinfachung zu keinem merklichen Fehler, was sich auch dadurch zeigt, daß die Auftragungen von $1/\tau$ gegen den jeweils berechneten Konzentrationsausdruck keine Abweichungen vom linearen Verhalten zeigen.

Ebenfalls entsteht durch Unsicherheiten in den Aktivitätskoeffizienten kein merklicher Fehler, da es sich hier um relativ verdünnte wässrige Lösungen handelt, für die die Aktivitätskoeffizienten nach der Davies-Formel (31) mit guter Genauigkeit berechnet werden können, zumal die Aktivitätskoeffizienten auch für die konzentriertesten Lösungen sehr genau nach der Davies-Formel berechnet werden können.

Dagegen könnte sich dadurch ein merklicher Fehler ergeben, daß bei der Berechnung der Einzelkonzentrationen für alle Temperaturen die gleichen Gleichgewichtskonstanten verwendet werden mußten. Wie schon erwähnt, waren die Gleichgewichtskonstanten nur für 25°C bekannt. Es wurden für die anderen Temperaturen die gleichen Gleichgewichtskonstanten verwendet. Dies ist zulässig, da in diesen Fällen die Hin- und Rückreaktionen dieselbe Aktivierungsenthalpie hatten; so daß keine große Reaktionsenthalpie und damit keine große Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu berücksichtigen ist. Ferner wurden die Änderungen der Aktivitätskoeffizienten mit der Temperatur mit berücksichtigt. Dabei ergaben sich Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten von 5-10%, so daß mit diesem Fehler gerechnet werden muß.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Fehler immer nur den Konzentrationsterm betreffen, also nur für die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten gelten, für die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten gelten nur die Fehler in der Ermittlung der Relaxationszeiten, da diese Konstanten nicht von der Konzentration abhängen. Der Fehler in der Bestimmung der Relaxations-

zeiten beträgt, wie in dem Kap. 5 schon erwähnt, etwa 5-10%, er wird nur unter ungünstigen Umständen, z.B. kleine Amplitude oder geringe zeitliche Trennung zweier Effekte größer. Selbstverständlich geht dieser Fehler auch in die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten ein.

Fehler durch Unsauberkeiten des Lösungsmittels oder des verwendeten Komplexes können ausgeschlossen werden (siehe exp. Teil). Ebenfalls scheiden Fehler durch Ungenauigkeit der Gesamtkonzentrationen der untersuchten Lösungen aus, schon deshalb, weil die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten viel zu klein ist.

Somit kann bei den Bildungsgeschwindigkeitskonstanten mit einem Fehler von durchschnittlich 30% gerechnet werden; bei den Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten beträgt der Fehler etwa 10% durchschnittlich. Diese Fehlerangaben gelten für die Konstanten bei 25°C.

Eine entscheidende Rolle spielt bei Genauigkeit der Relaxationsmessung die Temperaturmessung und die Temperaturkonstanz. Bei der hier verwendeten Apparatur wurde mit einem relativ kleinen Kryostaten die Messzelle thermostatiert. Dabei stellten sich später bei Messungen mit einer Temperatursonde heraus, daß eine erhebliche Abweichung zwischen der Badtemperatur und der Temperatur der Meßzelle bestand. Diese Abweichung war bei 25°C Badtemperatur nur etwa $\pm 0,2^\circ$, verursachte also bei diesen Messungen keinen merklichen Fehler, Allgemein kann gesagt werden, daß ein Fehler von einem Grad in der Temperaturmessung etwa 20% Fehler in der Relaxationszeit ausmacht. Leider war bei 10°C Badtemperatur die Temperatur in der Meßzelle etwa 14°C sowie bei 40°C Badtemperatur diejenige in der Meßzelle 36°C. Außerdem war diese Differenz abhängig von der jeweiligen Raumtemperatur, die natürlich nicht immer konstant war, so daß die Temperatur in der Meßzelle nur auf etwa 1/2 Grad genau bekannt angenommen werden kann. Somit kommt bei den Geschwindigkeitskonstanten bei 14°C und bei 36°C noch ein Fehler von 10% hinzu.

Dagegen ist die Temperaturkonstanz in der Meßzelle sehr gut: Messungen mit dem Thermofühler ergaben Regelschwankungen von nur $\pm 0,1^{\circ}$, so daß hierdurch kein neuer Fehler entstand.

Durch diese Fehlerquelle werden vor allem die Werte für die Aktivierungsparameter ziemlich ungenau. Zu den Ungenauigkeiten in den Geschwindigkeitskonstanten kommen noch die Ungenauigkeiten in der Temperaturkenntnis, die ebenfalls in die Arrhenius-Gleichung eingehen. Somit muß als Fehler bei den Aktivierungsenthalpien etwa 2 kcal ($\pm$) angenommen werden. Da der Fehler von 1 kcal bei der Berechnung der Aktivierungsentropien einen Fehler von 3 cl ergibt, muß bei den Aktivierungsentropien mit einem entsprechenden Fehler gerechnet werden. Aus diesem Grunde wurde auch auf eine genauere Diskussion der Aktivierungsparameter verzichtet.

11. Experimenteller Teil.

a) Darstellung der Lösungen.

Die untersuchten Vanadylsalzlösungen wurden auf folgende Weise dargestellt: eine Säule, gefüllt mit stark saurem Ionenaustauscher wurde mit einer einmolaren Vanadylsulfatlösung beschickt, bis die sauren H-Atome des Austauschers durch VO ersetzt waren und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser kein Vanadyl mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurde eine Lösung des Kaliumsalzes der entsprechenden Carbonsäure in der gewünschten Konzentration (meist n/10) hergestellt durch Neutralisation einer abgewogenen Menge der Säure mit KOH und Auffüllen der neutralen Lösung auf 1l. Mit dieser Lösung konnte durch Elution des mit VO^{2+} beladenen Austauschers das Vanadylsalz der jeweiligen Carbonsäure bereits in der richtigen Konzentration erhalten werden. Da bei dieser Reaktion VO-Austauscher + K_2 Säure $\rightleftharpoons$ VO-Säure + K_2 Austauscher das Gleichgewicht weit auf der linken Seite liegt, muß sehr langsam eluiert werden, außerdem darf die Austauscherkapazität nur höchstens bis zur Hälfte ausgenutzt werden, um einen Durchbruch des Kaliums in das Eluat zu vermeiden. Durch Prüfung mit Kalignost konnte jeweils sichergestellt werden, daß die Vanadylsalzlösungen tatsächlich frei von Kalium waren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man die Lösungen gleich in der gewünschten Konzentration, völlig stöchiometrisch und frei von irgendwelchen Fremdionen erhält, was bei einer Darstellung beispielsweise über die Reaktionen $VOSO_4 + Ba(ClO_4)_2 \rightleftharpoons VO(ClO_4)_2 + BaSO_4$ und $VO(ClO_4)_2 + K_2$ Säure $\rightleftharpoons$ VO Säure + $KClO_4$ nicht sicher gewährleistet ist. Die Reproduzierbarkeit in der Darstellung der Lösungen zeigt sich darin, daß Lösungen der gleichen Säure bei verschiedenen Ansätzen immer die gleiche spezifische Leitfähigkeit besaßen und auch sonst in allen Eigenschaften übereinstimmten.

Da es sich zeigte, daß sich die Vanadylsalzlösungen vor allem in größerer Verdünnung rasch an der Luft oxidieren, wurden sowohl die Darstellung als auch alle anderen Operationen unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt sowie die Lösungen in

Schlenckrohren unter reinem Stickstoff aufbewahrt. Ebenso geschah die Konzentrationsänderung durch Verdünnung mit doppelt destilliertem Wasser, das ebenfalls durch Auskochen von Sauerstoff befreit wurde und mit nachgereinigtem Stickstoff gesättigt wurde. Mit diesem Wasser wurden auch alle zugesetzten Lösungen angesetzt.

Die Effektivität des Luftausschlusses zeigt sich durch folgendes Experiment: während eine $3 \cdot 10^{-3}$ molare Vanadylsalzlösung sich an der Luft bereits nach wenigen Stunden unter Grün- und Gelbfärbung oxidiert, blieb das Spektrum einer gleich konzentrierten Lösung, die im Schlenckrohr unter Stickstoff aufbewahrt wurde, sowohl hinsichtlich der Lage als auch in der Intensität seiner Absorptionsbanden wochenlang unverändert. Dies gilt auch für die anderen Eigenschaften der Lösungen, wie spezifische Leitfähigkeit, pH-Wert sowie für die gemessenen Relaxationszeiten.

Die Konzentrationsbestimmungen der verschiedenen Lösungen erfolgte auf folgende Weise: Normalerweise wird Vanadyl durch oxidometrische Titration mit KMnO_4 quantitativ bestimmt. Da aber die hier verwendeten organischen Anionen mit Ausnahme des Urtiters Oxalat ebenfalls in undefinierter Weise durch Permanganat oxidiert werden, ist eine direkte Titration nicht möglich. Vielmehr wird eine abgemessene Menge der zu bestimmenden Vanadylsalzlösung auf eine 10 cm lange Säule, gefüllt mit stark saurem Ionenaustauscher gegeben. Die freiwerdende Carbonsäure wird mit viel Wasser ausgewaschen, worauf das Vanadyl mit einmolarer Schwefelsäure wieder eluiert werden kann. Man erhält so eine direkt titrierbare Lösung von Vanadylsulfat. Die Titration ergab einen maximalen Fehler von 3 % in der Vanadylkonzentration, was bei Relaxationsmessungen bedeutungslos ist (siehe Kap. 4).

b) Beschreibung der Apparatur.

Die Drucksprungapparatur wurde nach dem von Strehlow (1) angegebenen Prinzip gebaut. Dabei wird der Drucksprung durch das Platzen einer unter Druck stehenden Membran erzeugt. Als Indikationsmethode dient die Leitfähigkeitsmessung, wobei eine Wheatstone'sche Brückenschaltung verwendet wurde, wie aus der Abb. ersichtlich ist. Da die Apparatur mit zwei Leitfähigkeitsmeßzellen konstruiert wurde, ist die Verwendung einer Elektrolytlösung ohne Relaxationseffekt als Vergleichswiderstand möglich. Dadurch läßt sich der physikalische Effekt, der nach dem vorher Gesagten hauptsächlich auf der Kompressibilität des Lösungsmittels beruhte, wenigstens teilweise eliminieren. Als Vergleichslösung wurde eine wässrige KCl-Lösung verwendet, deren Konzentration so eingestellt wurde, daß ihr Widerstand sich um nicht mehr als 10% von dem der Meßlösung unterschied, um eine maximale Empfindlichkeit der Brücke zu erhalten. In Abb. 20 sind die Leitfähigkeitszellen dargestellt. Sie bestehen aus V4A-Stahltopfen, die gleichzeitig als eine Elektrode fungieren. In der Mitte des Bodens ist ein Loch, in das ein V4A-Stahlnagel ragt, der von dem Topf durch ein Röhrchen von Hostaflon C getrennt ist. Dieser Nagel dient als zweite Elektrode. Diese Zellanordnung wurde mit Uhu-plus geklebt und durch Verschraubung zusammengepreßt, der Innenraum der Zelle wurde anschließend ausgeschliffen. Damit war gewährleistet, daß die untersuchte Meßlösung nur mit Hostaflon C und V4A-Stahl in Berührung kam, was bei der großen Acidität der Lösungen (bis pH 1,5) von Bedeutung war. Da die Lösung s.Kap. Exp. Teil) besonders in verdünntem Zustand sehr luftempfindlich waren, geschah das Füllen der Leitfähigkeitszellen unter Stickstoff. Dadurch wurde der Autoklav (s.Abb.21) mit einer Plexiglasscheibe verschlossen, in der zwei Öffnungen waren. Durch die eine wurde nachgereicherter Stickstoff eingeleitet, durch die andere die Zellen mittels einer Pipette nach mehrmaligem Spülen gefüllt. Anschließend wurden die Zellen noch unter weiterem Einleiten von Stickstoff mit einer 0,1 mm starken Polyäthylenmembran verschlossen und verschraubt.

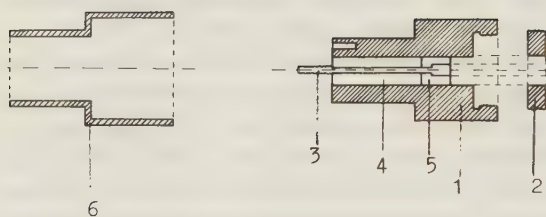


Abb.20. Schema der Leitfähigkeitsmeßzellen.

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 Zelle, zugleich 1. Elektrode | 4 Hostaflon-Isolierung |
| 2 Zellenverschraubung | 5 PVC-Isolierung |
| 3 2. Elektrode | 6 PVC-Isolierung zum Autoklav. |

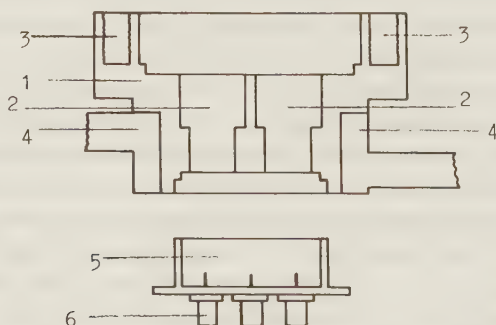


Abb.21. Schema des Autoklaven.

- | | |
|--|--------------------------|
| 1 Stahl-Autoklav | 4 Kühlmantel |
| 2 Zelleneinsätze | 5 Aufsatz für HF-Buchsen |
| 3 Schrauben für Autoklaven-
verschluß | 6 HF-Buchsen |

Die Effektivität des Laufausschlusses wurde dadurch bewiesen, daß sich der Widerstand einer Lösung, die eine Woche lang in den verschlossenen Zellen blieb, in dieser Zeit nicht änderte. Das gleiche gilt natürlich auch für die gemessenen Relaxationseffekte. Dadurch ist auch gleichzeitig erwiesen, daß weder das für die Zellen verwendete Material V4A noch die Kunststoffe Polyäthylen oder Hostafion C irgendwie mit den sauren Lösungen reagierten. Nach dem Füllen der Zellen und dem Thermostatisieren der Lösungen wurde der Autoklav mit einer 0,1 mm starken Membran aus Phosphorbronze verschlossen und der Drucksprung durch Einleiten von Stickstoff ausgeführt.

Die Abb.22 zeigt die Anordnung der Meßbrücke. Als Wechselstromquelle dient ein 100 kHz-Sender. Diese Frequenz ist für die Beobachtung von Relaxationszeiten, die nicht schneller als $100 \mu\text{s}$ sind, ausreichend hoch. Die zeitliche Widerstandsänderung in der Zelle, die sich bei abgeglichenener Brücke als Spannungsänderung im Indikationskreis zeigt, wurde nach dem Verstärken und Gleichrichten auf einen Tektronix-Speicheroszillographen beobachtet und registriert durch Photographieren des gespeicherten Signals. Getriggert wurde dieser Oszillograph durch den Spannungsimpuls eines piezoelektrischen Bariumtitanat-Kristalls, der am Autoklaven angeklabt war. Dieser Spannungsimpuls entstand durch die Erschütterungen beim Platzen der Membran und wurde nach dem Verstärken auf den Trigger-Eingang des Oszillographen geleitet.

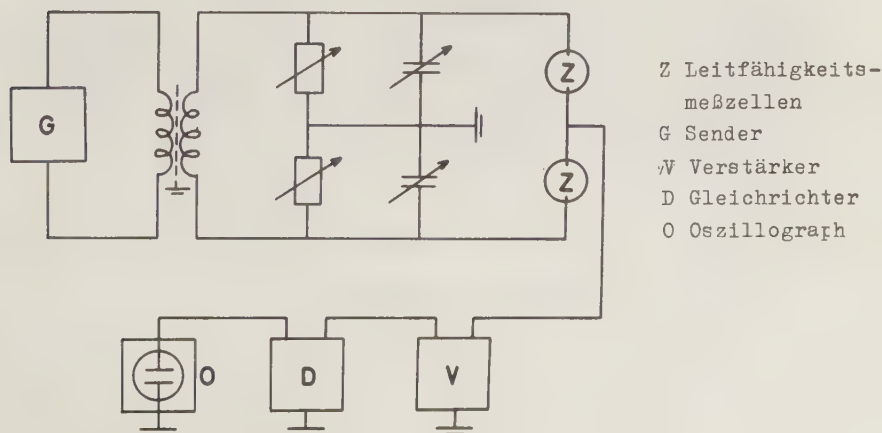


Abb.22. Schema der Wheatstone'schen Brückenschaltung.

Der Sender und der Verstärker wurden selbst gebaut. Die Schaltbilder sind in den Abb. 23 und 24 zu sehen. An den Sender und den Verstärker müssen besondere Anforderungen gestellt werden. Der Sender muß extrem oberwellenfrei sein. Dieses wurde durch einen Filterkreis in der Vorstufe und einen abgeglichenen Übertrager erreicht. Der Verstärker muß einen hohen Eingangswiderstand besitzen; und zwar muß dieser wesentlich größer sein als der Elektrolytwiderstand der Lösungen in den Zellen, der immerhin bei den verdünnten Lösungen Werte bis zu einigen hundert kOhm annahm. Dies wurde durch Verwendung eines Feldeffekttransistors in der Eingangsstufe erreicht. Um die in der Brücke entstehenden Oberwellen zu unterdrücken, war ein frequenzabhängiger Verstärkungsgrad notwendig. Dieses Problem wurde durch eine frequenzabhängige Gegenkopplung gelöst, wobei die verhältnismäßig große Bandbreite des Verstärkers günstigerweise eine schnelle Einschwingzeit bewirkte.

Die Apparatur wurde nach Fertigstellung mit einem System getestet, das einen für die Drucksprungmethode zu schnellen Relaxationseffekt besitzt. Hierfür zeigte sich MgSO_4 mit KCl als Vergleichselektrolyt günstig, da es einen Effekt mit sehr großer Amplitude besitzt. In der Abb. 25 ist der Apparateneffekt bei einer Ablenkzeit von $100 \mu\text{s}/\text{cm}$ gezeigt. Seine Relaxationszeit beträgt $200 \mu\text{s}$, so daß saubere Messungen von Relaxationseffekten ab $250 \mu\text{s}$ möglich sind. Die Abb. 26 zeigt das gleiche System mit der langsamen Ablenkzeit von $100 \text{ ms}/\text{cm}$. Daraus ist ersichtlich, daß bei Verwendung von wässrigen Lösungen, wie auch die Berechnungen in Kap. 3 ergaben, mit einem störenden Temperatureffekt nicht gerechnet werden muß, was einwandfreie Messungen von Relaxationszeiten bis in den Sekundenbereich möglich macht.

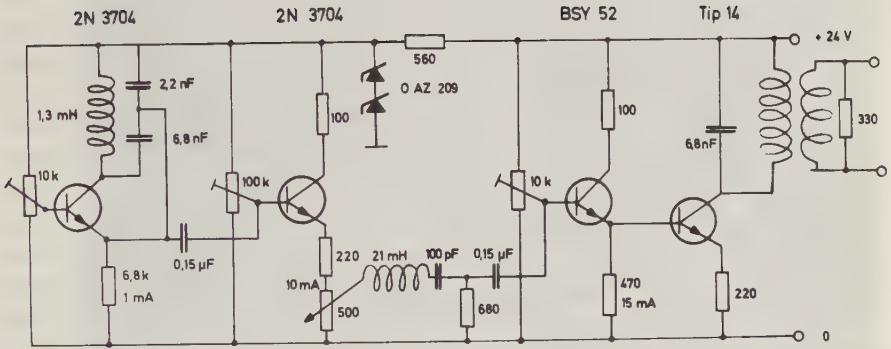


Abb.23. Schaltbild des Oszillators.

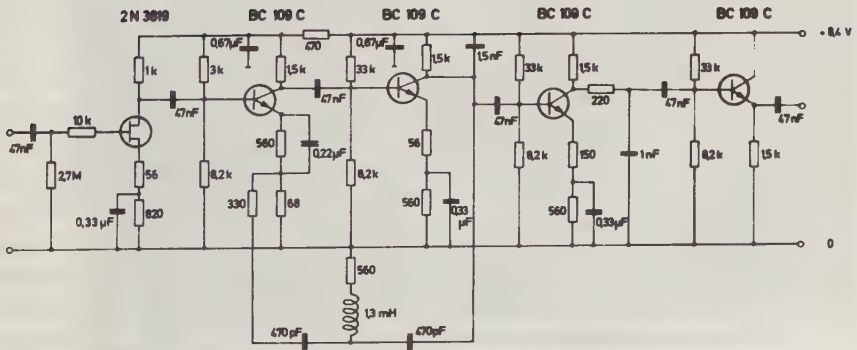


Abb.24. Schaltbild des Verstärkers.

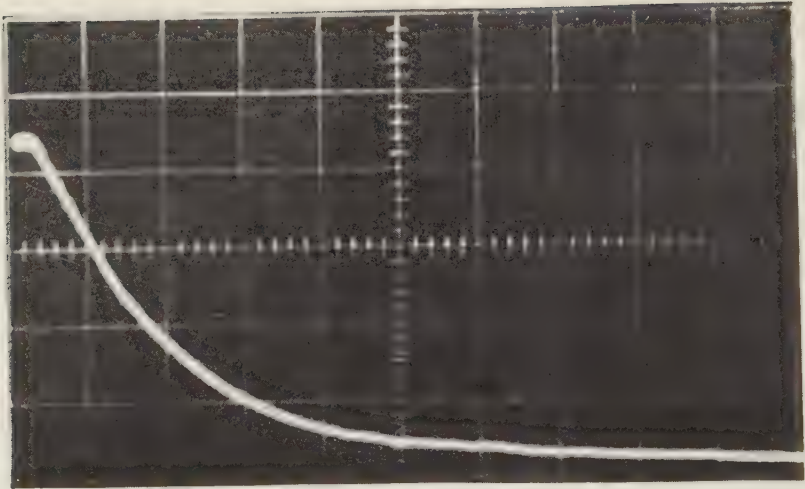


Abb.25. Oszillogramm einer $n/10$ MgSO_4 -Lösung bei $t = 25^\circ\text{C}$.
Als Vergleichslösung diente KCl -Lösung; Ablenkzeit 100 s/cm

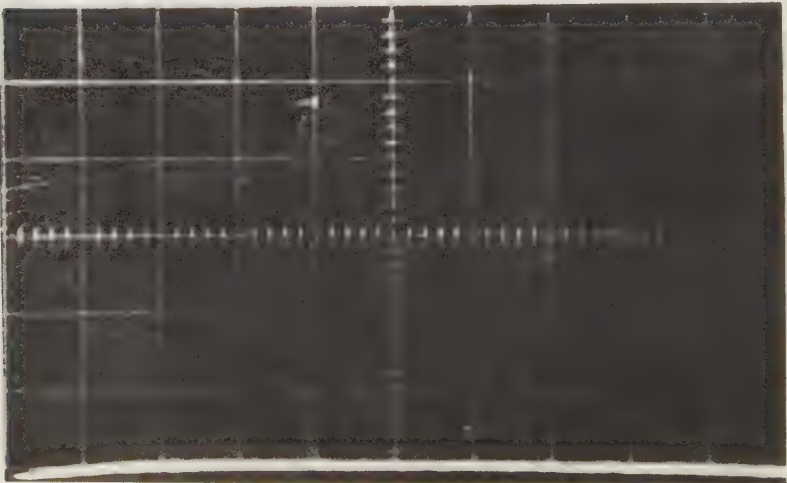


Abb.26. Oszillogramm der gleichen Lösung mit einer Ablenkzeit von 100 ms/cm .

12. Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Drucksprungapparatur wurde die Kinetik der Komplexbildung des Vanadylkations mit den mehrzähligen Liganden Malonat, Oxalat, L-Tartrat, DL-Tartrat, meso-Tartrat, Glykolat und Malat untersucht. Dabei wurden bei den Systemen Vanadylmalonat und Vanadyloxalat jeweils drei Relaxationszeiten gefunden, die beim Malonat der Bildung der Komplexe $(VOOH)_2$ Mal, $VOMal$ und $VOMal^{2-}$, beim Oxalat der Bildung von $VOOx$ sowie der beiden strukturisomeren Komplexe $VOOx_{2\ddot{a}q}^{2-}$ und $VOOx_{2ax}^{2-}$ zugeordnet werden konnten. Damit wurde ein Vanadylkomplex gefunden, bei dem ein Ligand in axialer Stellung gebunden ist, was aus der Tatsache, daß für den Wasseraustausch am Vanadylkation wegen seiner verzerrt oktaedrischen Geometrie zwei Geschwindigkeitskonstanten gefunden wurden, auch zu erwarten war. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten wurden diskutiert. Dabei ergab sich für das Vanadylkation ebenfalls die Gültigkeit des Eigen-Mechanismus. Allerdings wurde eine höhere Assoziationskonstante gefunden als es nach der Fuoss-Theorie zu erwarten wäre. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen hohen Wert ist, daß in dieser Gleichung wegen des Dipölmoments des Vanadylkations eine höhere Ladungszahl als zwei und wegen der verzerrten Geometrie ein kleinerer Abstandsparameter als für andere Ionen eingesetzt werden müssen.

Für Vanadyl-Tartrat und das racemische Tartrat wurden zwei Relaxationszeiten gefunden, für Vanadyl-mesatartrat drei, für Vanadylglykolat eine und für Vanadylmalat drei Relaxationszeiten. Diese konnten beim Tartrat analog dem Nickeltartrat der Bildung des Monokomplexes VOT bzw. $VOTH^+$ und des Doppelkomplexes $(VOT)_2$, beim meso-Tartrat der Bildung des Monokomplexes $VOmsT$ bzw. $VOmsTH^+$, des Doppelkomplexes $(VOmsT)_2$ sowie der Bildung des dreifachen koordinierten Komplexes $(VOmsT)$ zugeordnet werden. Bei Glykolat gehört die eine Zeit zu der Bildung des Monokomplexes $VOgly^+$, beim Malat gehören die Relaxationseffekte zur Bildung der Monokomplexe $VOMalat$ bzw. $VOMalath^+$, des Biskomplexes $VO(Malath)_2$ sowie eventuell nur Hydrolysefolgereaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Monokomplexe waren für alle α -Hydroxycarbonsäuren gleich,

was aus der Gültigkeit des Eigen-Mechanismus auch zu erwarten war, da diese Liganden immer mit einer Carboxylgruppe und der dazu α -ständigen Hydroxylgruppe koordinieren, also immer den gleichen Chelatring bilden, dessen Kinetik von dem sonstigen Rest praktisch nicht beeinflusst wird. Auch hier wurde der höhere Wert für die Assoziationskonstante K_0 gefunden.

Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen isomeren Tartrate bei der Bildung höherer Komplexe aus Monokomplexen wurde an Modellen so erklärt, daß immer versucht wird aus energetischen Gründen, die Komplexe so aufzubauen, daß Ringe ohne Ringspannung d.h. unter Einhaltung der Bindungswinkel und Bindungsabstände, gebildet werden, bei denen die stark abstoßenden Carboxylgruppen in trans-Stellung sich befinden. Dies ist bei den einzelnen Konfigurationen der Weinsäuren nur durch Bildung unterschiedlich aufgebauter Komplexe zu erreichen, z.B. wird der Doppelkomplex nur aus zwei Einheiten von VO-L-T oder VO-D-T, nicht aber aus je einem VO-L-T und einem VO-D-T und fast nicht aus zwei VO-msT Einheiten gebildet. Auch bei diesen höheren Komplexen ist wieder eine axiale Koordinierung eines Liganden sehr wahrscheinlich. Aus der Gültigkeit des Reaktionsmechanismus für die optisch aktiven Tartrate auch für das Vanadylkation mit seiner verzerrt oktaedrischen Geometrie kann auf eine allgemeine Gültigkeit dieses Mechanismus für alle Metalltartrate zweiwertiger Kationen geschlossen werden.

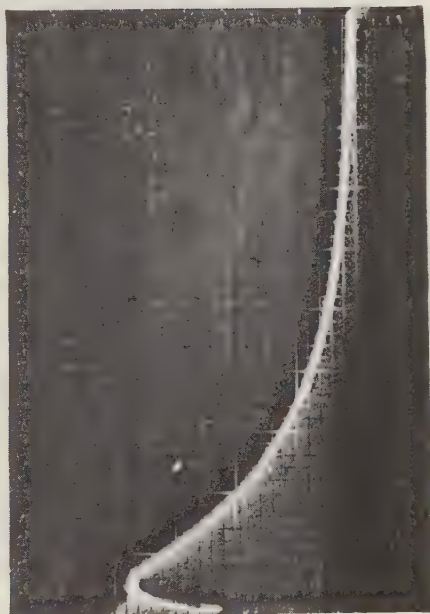
13. Literaturverzeichnis.

- (1) H.Strehlow und M.Becker, Z.Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 63, 457 (1959)
- (2) G.Czerlinski und M.Eigen, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 63, 652 (1959)
- (3) M.Eigen und K.Tamm, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 66, 93 (1962)
- (4) K.Wüthrich und R.E.Connick, Inorg. Chem. 6, 583 (1967)
- (5) H.Strehlow und H.Wendt, Inorg. Chem. 2, 6 (1963)
- (6) A.Schlund und H.Wendt, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 72, 652 (1968)
- (7) G.Mages, Diplomarbeit, Universität Erlangen, (1967)
- (8) F.J.C.Rossotti und H.S.Rossotti, Acta Chem. Scand. 9, 1177 (1955)
- (9) A.A.Iwakin, E.M.Woronowa und L.W.Tschaschtschina, ~~Y~~Zur. Neorg. Chim. 15, 1839 (1970)
- (10) L.G.Sillen, Stability Constants, The Chemical Society, London, Special Publication No 17 (1964)
- (11) E.F.Caldin, Fast Reactions in Solution, 59 (1964)
- (12) H.Hoffmann, J.Stuehr und E.Yeager, Ultrasonic Research Laboratory, Western Reserve University, Cleveland (Ohio) Technical Report 27
- (13) M.Eigen und L.De Maeyer in A.Weissberger, Technique of Organic Chemistry 8, 895 (1963)
- (14) G.Castellan, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 67, 899 (1963)
- (15) R.Trujillo, F.Torres und J.Ascanio, Publ. Inst. Quim. "Alonso Barba" 10, 191 (1956)
R.Trujillo und F.Torres, Annales real. Soc. españ. Fis. Quim. 53B, 263 (1957)
R.Trujillo und F.Torres, Annales real. Soc. españ. Fis. Quim. 52B, 157 (1959)
- (16) B.Lutz und H.Wendt, Ber Bunsenges. Physik. Chemie 74, 372 (1970)
- (17) K.Kustin und R.Pizer, Inorg. Chem. 9, 1536 (1970)
- (18) E.Wicke, Angew. Chemie 78, 1 (1966)
- (19) F.P.Cavasino, J. physic. Chem. 69, 4380 (1965)
- (20) Dissertation F.L.Dickert, Universität Erlangen (1970)
- (21) H.Hoffmann und U.Nickel, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 72, 1096 (1968)
- (22) N.D.Chasteen und R.L.Belford, Inorg. Chem. 9, 169 (1970)

- (23) H.Hoffmann und W.Ulbricht, Z. Naturforsch. 25b, 1327 (1970)
- (24) H.Bayer, Lehrbuch der organischen Chemie
- (25) H.Hoffmann, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 73, 432 (1969)
- (26) F.Basolo und R.G.Pearson, Mechanisms in Inorganic Reactions, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York N.Y. (1967)
- (27) H.Tomiyasu, K.Dreyer und G.Gordon, Inorg. Chem. 11, 1972 (1972)
- (28) H.Hoffmann und W.Ulbricht, unveröffentlichte Messungen
- (29) R.E.Tapscott und R.L.Belford, Inorg. Chem. 6, 735 (1967)
- (30) P.Fischer, H.Hoffmann und G.Platz, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 76, 1060 (1972)
- (31) R.A.Robinson und R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, 2nd Edition, Butterworths (1959)
- (32) R.M.Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958)
- (33) H.Hoffmann und W.Ulbricht, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 76, 1052 (1972)



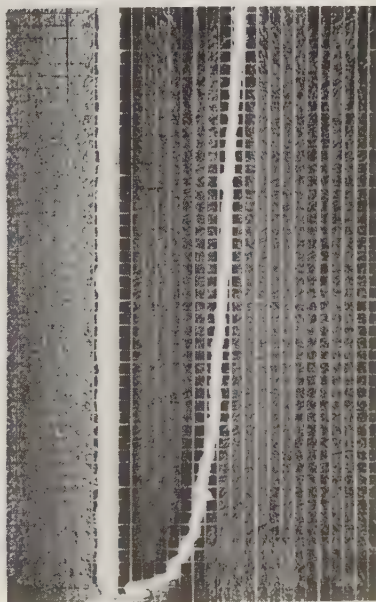
1. n/10 VOMal pH = 3
Ablenkzeit 5 ms/cm



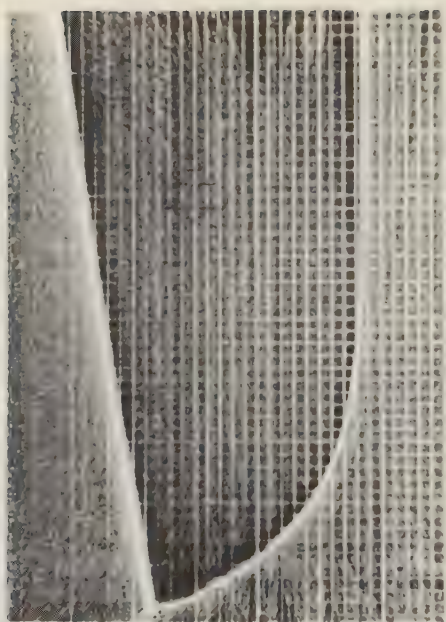
2. n/100 VOMal pH = 3,7
Ablenkzeit 10 ms/cm



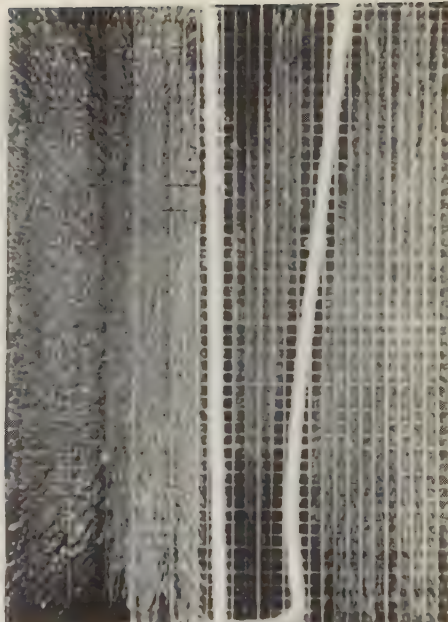
3. n/1000 VOMal pH = 4,6
Ablenkzeit 5 ms/cm



4. n/10 VOOx pH = 2,6
Ablenkzeit 1 ms/cm



5. $n/10$ VOOx pH = 2,6
Ablenkzeit 50 ms/cm



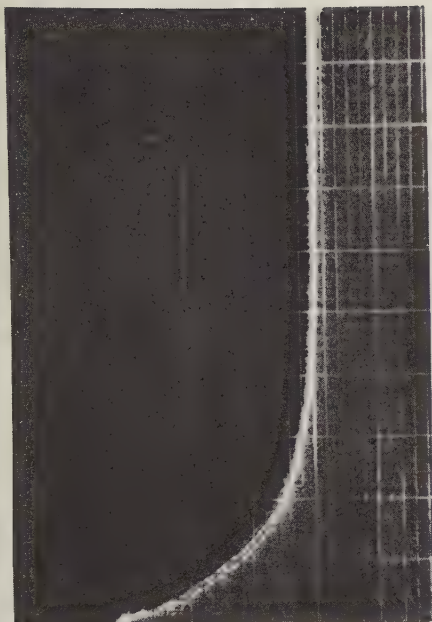
6. $n/1000$ VOOx pH = 4,6
Ablenkzeit 20 ms/cm



7. $n/10000$ (VOOx + KHOx)
Ablenkzeit 200 ms/cm



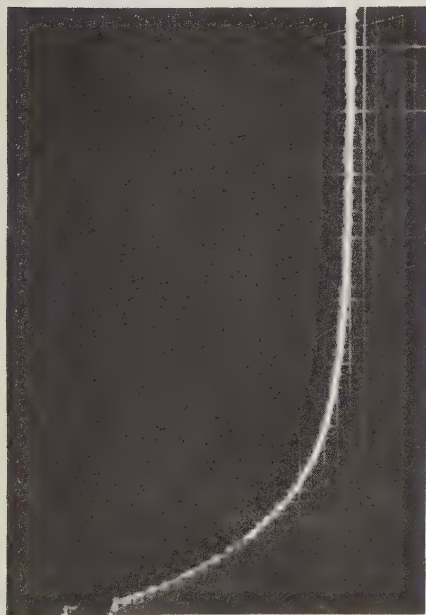
8. $n/100$ VOOly₂ pH = 3,5
Ablenkzeit 1 ms/cm



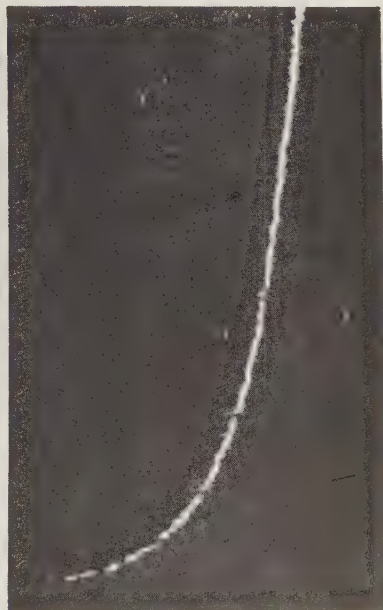
9. n/100 (VOgly₂ + VO(ClO₄)₂)
Ablenkzeit 10 ms/cm



10. n/10 VOMalat pH = 2,8
Ablenkzeit 20 ms/cm



11. n/10000(VOMalat+HClO₄)
Ablenkzeit 20 ms/cm



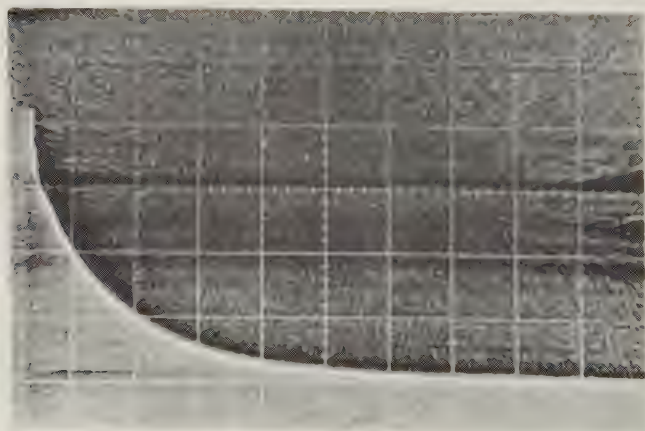
12. n/100 VOMsT pH = 3
Ablenkzeit 5 ms/cm



13. n/100 (VOMsT + HClO_4)
Ablenkzeit 10 ms/cm



14. n/100 VO-L-T pH = 2,5
Ablenkzeit 20 ms/cm



15. n/100 VO-L-T Ablenkzeit 100 ms/cm

Alle Messungen wurden mit KCl als Vergleichselektrolyt ausgeführt. Die Temperatur betrug bei den abgebildeten Systemen immer 25°C.

Lebenslauf.

Am 3. Dezember 1940 wurde ich, Werner Ulbricht in Nürnberg geboren. Meine Eltern sind der Volkswirt Dr. Emil Ulbricht und seine Ehefrau Franziska, geb. Rubenbauer.

Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und anschließend die Dürer-Oberrealschule in Nürnberg, wo ich im Sommer 1959 die Reifeprüfung ablegte. Im November des gleichen Jahres begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Leibes-
erziehung. Im Wintersemester 1960/61 wechselte ich auf das Studienfach Chemie. Im Sommer 1966 legt ich die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit "Gleichgewicht und Kinetik der Autolysereaktion von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol" fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Wendt an. Im Dezember 1967 erhielt ich das Diplom. Seit September 1970 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angestellt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990